

**Új típusú heterogén palládium-katalizátorok
(előállítás és alkalmazás)**

Doktori értekezés

Papp Attila

Témavezető: Dr Molnár Árpád
Egyetemi tanár



Kémiai Doktori Iskola
Szerves Kémiai Tanszék
SZTE TTIK
Szeged
2010

1 Tartalomjegyzék

1	TARTALOMJEGYZÉK	2
2	RÖVIDÍTÉSEK	5
3	BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS.....	7
4	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	10
4.1	Heterogén katalizátorok.....	10
4.1.1	<i>Mezopórusos szilikátok</i>	11
4.1.2	<i>Agyagásványok</i>	13
4.1.3	<i>Palládiumtartalmú hordozós katalizátorok.....</i>	16
4.2	Palládium katalizált kémiai reakciók	17
4.2.1	<i>Szén–szén kötés kialakítása a Heck- és a Suzuki–Miyaura-kapcsolással</i>	18
4.2.2	<i>A Heck- és a Suzuki–Miyaura-kapcsolási reakciók mechanizmusa</i>	21
4.2.2.1	<i>A Heck-reakció mechanizmusa</i>	21
4.2.2.2	<i>A Suzuki–Miyaura-reakció mechanizmusa.....</i>	24
4.2.3	<i>Bázis, ligandum és segédanyagok a Heck- és a Suzuki–Miyaura-reakcióban</i>	26
4.2.3.1	<i>Ligandumok.....</i>	26
4.2.4	<i>Heterogén Heck- és a Suzuki–Miyaura-reakció.....</i>	29
4.2.4.1	<i>Katalizátorok a Heck-reakcióban</i>	29
4.2.4.2	<i>Katalizátorok a Suzuki–Miyaura-reakcióban</i>	31
4.2.4.3	<i>A palládium oldódása és újrahasznosítás</i>	32
4.2.5	<i>Alkinek szelektív hidrogénezése</i>	34
4.2.5.1	<i>Kemoszelektivitást befolyásoló tényezők.....</i>	36
4.2.5.2	<i>Sztereoselektivitás</i>	37
5	KÍSÉRLETI RÉSZ	37
5.1	Felhasznált anyagok	37
5.2	Szintézis módszerek.....	38
5.3	Szililhidrelezett szilikagél hordozós katalizátorok (Pd-SiO₂).....	38
5.3.1	<i>Szilikagél felületmódosítása</i>	38
5.3.2	<i>Palládium leválasztása a hidroszililezett szilikagél felületére</i>	39
5.3.2.1	<i>Leválasztás telített metanolos PdCl₂-oldatból</i>	39
5.3.2.2	<i>Leválasztás híg metanolos PdCl₂-oldatból</i>	39
5.4	Nátrium-tetrahidrido-borátos redukcióval készített minták (Pd-B/MCM és Pd-B/SBA)	40
5.4.1	<i>Strukturált szilícium-dioxid szerkezetek előállítása</i>	40
5.4.1.1	<i>MCM-41 váz szintézise</i>	40
5.4.1.2	<i>SBA-15 váz előállítása</i>	40
5.5	Pd-MCM előállítása.....	41
5.6	Montmorillonit hordozós katalizátorok előállítása (Pd-montm1 és Pd-montm2).....	41
5.6.1	<i>Pd-montm1 előállítása ioncserével</i>	41

5.6.2	Pd-montm2 előállítás a $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2+}$ -ion interkalálásával	41
6	VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	42
6.1	BET-felület meghatározás	42
6.2	Röntgen-diffrakció (XRD) vizsgálatok.....	42
6.3	Elektronmikroszkópos (TEM) mérések.....	42
6.4	Induktív csatolású plazmaégős emissziós atomspektroszkópiái (ICP-AES) vizsgálatok.....	42
6.5	NMR spektroszkópia.....	42
6.6	H_2 -kemisorpció.....	43
6.7	Reakciótermékek azonosítására alkalmazott berendezések és módszerek.....	43
7	KATALITIKUS REAKCIÓK	43
7.1	Heck-reakció	43
7.2	Suzuki–Miyaura-kapcsolás.....	44
7.3	Alkinek szelektív hidrogénezési reakciója.....	44
8	A KATALIZÁTOROK FIZIKAI JELLEMZÉSE	45
8.1	Szililhidrelezett szilikagél hordozós katalizátorok (Pd-SiO ₂).....	45
8.1.1	A katalizátorok fajlagos felülete.....	45
8.1.2	²⁹ Si-CP-MAS és ¹³ C CP-MAS NMR spektroszkópia.....	46
8.1.3	Palládium diszperzitás és morfológia (H_2 -kemisorpció és TEM vizsgálatok).....	48
8.2	Nátrium-tetrahidrido-borátos redukcióval készített minták (Pd-B/MCM és Pd-B/SBA)	49
8.2.1	Nitrogénadszorpció vizsgálatok	49
8.2.2	Röntgen-diffrakció vizsgálatok (XRD).....	52
8.2.3	Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat (TEM)	53
8.3	A Pd-MCM minták jellemzése	54
8.3.1	Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat (TEM), diszperzitás meghatározása	57
8.4	A Pd-montm minták jellemzése.....	59
9	KATALITIKUS VIZSGÁLATOK.....	59
9.1	Suzuki–Miyaura-kapcsolás [S1]	59
9.2	Heck-kapcsolás	62
9.2.1	Pd-SiO ₂ -katalizátorok Heck-reakcióban mutatott tulajdonságai [S2, S3].....	63
9.2.2	Újrahasznosíthatósági és Pd kioldódási vizsgálatok a Heck-reakcióban	66
9.2.3	Pd-MCM-katalizátorok tulajdonságai a Heck-reakcióban [S4].....	71
9.2.4	Pd-montm katalizátorok tulajdonságai a Heck-reakcióban [S5].....	74

9.3	Szelektív hidrogénezési reakciók [S6].....	79
10	ÖSSZEFOGLALÁS	86
11	SUMMARY	89
12	IRODALOMJEGYZÉK.....	92

2 Rövidítések

4-Br-C ₆ H ₄ -Cl	4-bróm-1-klórbenzol
4-Br-C ₆ H ₄ -CN	4-bróm-4-benzonitril
4-Br-C ₆ H ₄ -OCH ₃	4-brómanizol
ARUPS	Angle Resolved UV Photoelectron Spectroscopy
BET	Brunauer-Emmett-Teller adszorpciós izoterma
Bu ₄ NBr	tetrabutilammónium-bromid
Bu ₄ NCl	tetrabutilammónium-klorid
Bu ₄ NX	tetrabutilammóniumsó
Cabosil	gőzölögtetett szilikagél
C _n TMABr	alkil-trimetilammónium-bromid
CP-MAS NMR	Cross-Polarization Magic Angle Spinning NMR
CTAB	cetil-trimetilammónium-bromid
CVD	Chemical Vapour Deposition
CsOAc	céziium-acetát
Dippb	1,4-bis(diizopropilfoszfán)bután
Dipp	1,3-bisz(diizopropilfoszfán)propán
DMA	dimetilacetamid
DME	dimetoxietán
DMF	dimetil-formamid
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EtOH	etanol
FT-IR	Furier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia
GC	Gázkromatográf
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometry
KOAc	kálium-acetát
KO ^t Bu	kálium- <i>terc</i> -butilát
LDH	réteges kettős hidroxid
LTC	Liquid Crystal Templating
MCM	mezopórusos szilika (Mobil Composition of Matter, No 41)
MeOH	metanol
NaOAc	nátrium-acetát
NaOEt	nátrium-etilát
NEt ₃	trietyl-amin
NEt ^t Pr ₂	etyl-diizopropil-amin
NMP	<i>N</i> -etyl-2-pirrolidon
P(o-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃	trisz(<i>orto</i> -tolil)foszfán
P(OPh) ₃	trifenil-foszfít
PC	személyi számítógép
Pd(acac) ₂	palládium(II)-acetylacetonát
Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂	diklór-bisz(benzonitril)palládium(II)
Pd(dba) ₂	bisz(dibenzilidénaceton)palládium(0)
Pd(OAc) ₂	palládium-acetát

$\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$	diklór-bisz(trifenilfoszfán)palládium(II)
$\text{Pd}(\text{TFA})_2$	palládium(II)-trifluoracetát
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	palládium alumíniumoxid hordozón
Pd/C	palládium csontszén hordozón
$\text{Pd}-\text{SiO}_2$	palládium amorf szilikagél hordozón
Ph_4PBr	tetrafenilfoszfónium-bromid
PILC	kitámasztott rétegszilikát (Pillared Clay)
PPh_3	trifenilfoszfán
P^tBu_3	tri(<i>terc</i> -butil)foszfán
SAPO-31	szilícium-alumínium-foszfát molekulaszűrő
SBA	mezopórusos szilika (előállítva: Univeristy of Santa Barbara)
SFG	Sum Frequency Generation Spectroscopy
SiO_2	amorf szilikagél
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEOS	tetraetoxi-ortoszilikát
THF	tetrahidrofurán
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
XRD	X-Ray Diffraction

3 Bevezetés és Célkitűzés

Az 1960-as évek utáni vegyipar fejlődéstörténetét vizsgálva azt tapasztaljuk, hogy a korai, nagy volumenű, jelentékeny mennyiségű melléktermék képződésével járó, éppen ezért környezetszennyező eljárásokat társadalmi, majd hatósági nyomás, illetve gazdaságossági szempontok hatására gyorsuló ütemben hatékonyabb és kevesebb melléktermék keletkezésével járó folyamatokkal helyettesítették. A katalizátorok kiválóan alkalmasak a reakciók gazdaságos és környezetterhelést tekintve kíméletes végrehajtására. A katalizátor használatával (i) az aktiválási energia csökkentésével arányosan csökken a szükséges hő: kisebb energia igény; (ii) csökkenthető a reakciólépések száma: kevesebb szennyező; (iii) adott reakció szelektivitása növelhető és csak egyféle termék keletkezik (sztereo-, regio- és kemoszelektivitás): terméktisztaság. Éppen ezért napjainkban, a vegyiparban és elsősorban a finomvegyszer üzletágban, amely szorosan kapcsolódik a gyógyszer-, kozmetikai és élelmiszeriparhoz, a katalitikus folyamatokat részesítik előnyben.

Azokat a katalitikus folyamatokat, amelyekben a katalizátor és a reaktánsok azonos fázisban vannak homogén, amelyekben a katalizátor és a reaktánsok különböző fázisban vannak, heterogén katalitikus reakcióknak nevezzük. A heterogén katalízis a homogén katalízissel szemben megfelelő vizsgálati módszerek hiányában, lassabban fejlődött. Azonban napjainkban a modern anyagvizsgáló módszerek és mérőműszerek megjelenésével, illetve azok fejlődésével (fiziszorpciós és kemiszorpciós vizsgálatok, szilárd elektron- és ionspektroszkópiák, illetve mágneses magrezonancia spektroszkópia) lemaradását ledolgozta és kiváló alternatívájává vált a homogén katalízisnek.

A homogén katalízis számos kedvező tulajdonsággal rendelkezik. Ezek a nagy aktivitás és szelektivitás; katalizátor könyvtárak hozhatók létre, ezzel növelve a reakció- és termékspecifikusságot. Ugyanakkor számos kedvezőtlen tulajdonsággal is rendelkeznek: sok homogén katalizátor csak speciális körülmények között, inert atmoszféra alkalmazása mellett alkalmazható; a ligandumok általában drágák; sokszor problémát jelent, hogy a reakciókörülményektől függetlenül elbomlanak, illetve nehezen szeparálhatók a reakcióelegytől, ezzel meggátolva azok újrahasznosíthatóságát. Azonban a katalizátor heterogenizálásával a hátrányok kiküszöbölhetők.

A heterogén katalizátor egyszerű szeparációs művelettel (szűrés, centrifugálás) elkülöníthető a reakcióelegytől, így könnyebben regenerálható és visszaforgatható egy következő reakcióba. Az érzékeny homogén katalizátor heterogén formájában megőrzi stabilitását: nem igényel speciális tárolási körülményeket és/vagy az inert atmoszféra alkalmazása elkerülhető. Kiküszöbölhető továbbá a drága ligandumok alkalmazása is. Természetesen a heterogén katalizátorok is rendelkeznek kevésbé kedvező tulajdonságokkal. A katalizátor aktív centrumai sok esetben inhomogének, azaz különböző aktivitásúak, illetve különböző mértékben hozzáférhetőek. A heterogén katalizátorok aktivitása legtöbbször a homogén katalizátorok aktivitása alatt marad: a hatékony ütközések száma kevesebb; jelentékeny mértékűvé válhatnak a diffúziós jelenségek hatásai: diffúziókontrollált folyamatok.

A katalitikus reakciók lefedik a szerves kémiai teljes spektrumát. Ennek két nagy területe a hidrogénezési és az elmúlt 30 évben rohamosan fejlődő terület a fémek (föld-, átmeneti- és nemesfémek) által katalizált szén–szén kapcsolási reakciók. Ezek a reakciók fémorganikus, stabil vagy instabil intermediereken vagy fémtartalmú – átmeneti – komplexeken keresztül játszódnak le. Számos névvel jelölt szén–szén kapcsolási reakció ismeretes (Kumada–Tamao–Currio- [1], Murahashi- [2], Stille- [3], Sonogashira- [4], Suzuki–Miyaura- [5], Heck-reakció [6]), amelyek egyaránt megvalósíthatók homogén és heterogén körülmények között. A hidrogénezési reakciókban szubsztráttól függően nikkel, platina, palládium, ródium, ruténium, réz, titán stb., ezek ötvözetei, illetve komplexei alkalmazhatók hidrogénezési és dehidrogénezési, illetve transzferhidrogénezési reakciókban (például a Meerwein–Ponndorf–Verley-redukció [7] vagy a Noyori-hidrogénezés [8]).

A Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén már több évtizede foglalkoznak a heterogén katalízis kutatásával és megismerésével. Ezen belül egyik, pályázatokkal is támogatott kutatási terület felületi és szerkezeti módosításokkal előállított heterogén katalizátorok jellemzése és szerves kémiai szintézisekben történő alkalmazásaik vizsgálata. A jelen disszertációban összefoglalt kutatási eredmények is ez utóbbi tématerülethez kapcsolódnak. Célul tűztük ki új típusú, heterogén palládiumkatalizátorok előállítását, illetve a rendelkezésre álló fizikai és kémiai módszerekkel történő sokoldalú jellemzését. A katalizátorokat szintetikus alkalmazások szempontjából három területen tanulmányoztuk. (i) Fő törekvésünk elsősorban a Heck-reakció vizsgálata volt, tekintettel arra, hogy ez a reakció az elmúlt két évtizedben rendkívül széleskörűen tanulmányozott és alkalmazott eljárás lett. (ii) További lehetőségként a

Heck-reakcióban legjobbnak bizonyult katalizátorokat a rokon Suzuki–Miyaura kapcsolásban is alkalmaztuk. (iii) Egyes katalizátormintákat vizsgáltunk az acetilének alkénekké történő, szintetikus kémiában fontos kemo- és sztereoszelektív monohidrogénezési reakciójában is.

A tanulmányok során négy különböző módszerrel készített palládiumtartalmú katalizátor fizikai és katalitikus tulajdonságait vizsgáltuk. (i) Fém palládium leválasztása szilikagél felületére immobilizált hidrid funkció segítségével végzett redukcióval. (ii) Palládium nátrium-tetrahidridoborátos leválasztása SBA-15 és MCM-41 szerkezetű szilícium-dioxid vázakra (iii) Palládium immobilizálása MCM-41 struktúrájú SiO_2 -váz egyidejű szintézisével. (iv). Montmorillonit hordozós palládiumtartalmú katalizátorok előállítása ioncserével és beépüléssel (interkalálás)

A dolgozat első részében a fémtartalmú heterogén katalizátorok előállítására alkalmazott módszereket, illetve a szén–szén kapcsolási és alkinek szelektív hidrogénezési reakciókra vonatkozó irodalmi ismereteket tárgyalom. A második részben az általunk előállított katalizátorok szintézisének módjait, majd a nyert katalizátorok fizikai és kémiai módszerekkel történő jellemzését ismertetem. Végül a katalizátorok fent említett szerves kémiai szintézisekben történő alkalmazása során összegyűjtött adatokat és következtetéseket foglalom össze.

4 Irodalmi áttekintés

4.1 Heterogén katalizátorok

A heterogén katalizátorok két nagy csoportba sorolhatók: hordozós és hordozó nélküli katalizátorok. A hordozós katalizátorok a hordozóból (pl. oxidok) – egyben ez biztosítja a heterogenitást – és az aktivitásért felelős komponensből állnak. A hordozó nélküli katalizátorok (kolloid rendszerek, nanorészecskék, Raney-nikkel) önmaguk hordozójának is tekinthetők, mivel az aktív komponens és a „hordozó” is azonos kémiai minőség. A katalizátor-hordozókat a következők szerint csoportosíthatjuk:

(i) Szervetlen amorf hordozók

- oxidok, karbonátok, szulfátok (CaO , MgO , Al_2O_3 , CaCO_3 stb.)
- szilikagél
- aktívszén

(ii) Szervetlen strukturált szerkezetek

a) természetes

- zeolitok (analcit, kabazit, klinoptilolit stb.)
- agyagásványok (montmorillonit, kaolinit, csillám vagy illit stb.)

b) mesterséges

- zeolit típusú szilícium-dioxid szerkezetek (ZSM-5, MCM-41, SBA-15 stb.)
- nanocsövek (szén, titán)

(iii) Szerves amorf és strukturált szerkezetek

- polimerek, műgyanták [polisztirol, polietilén-glikol, poli(sztirol-divinil-benzol)-, klórmetyl(sztirol-divinil-benzol)-gyanta]

A katalizátor aktív komponensének hordozón történő rögzítésére, immobilizálására számos módszer ismeretes az irodalomban. Egyaránt alkalmaznak fizikai és kémiai eljárásokat, amelyek a következők:

- folyadék- és gőzfázisú impregnálás (chemical vapour deposition – CVD)
- egyensúlyi adszorpció
- enkapszulálás
- ioncsere
- komplexképzés
- grafting

A hordozó szempontjából számos tényezőt figyelembe kell venni a heterogén katalizátor fejlesztésekor: ne lépjen reakcióba a reakcióközeggel és a reaktánsokkal; ne csökkentse a hordozott aktív komponens aktivitását; megfelelően nagy felülettel rendelkezzen; mechanikai hatásoknak ellenálljon; könnyen előállítható és olcsó legyen. A következő táblázatban néhány gyakran használt hordozó tulajdonságait foglaltam össze (1. táblázat).

Hordozó	Szerkezet	Jellemző Felület [m ² /g]	Jellemző pórusátmérő [nm]	Ioncsere, Helyettesítő atom	Hőstabilitás
Al ₂ O ₃	amorf	100–300	3–15	-	stabil
Aktívszén	amorf	300–1000	1–2	-	oxidálódik
Szilikagél	amorf	300–600	1–10	-	stabil
Agyagásványok	strukturált	5–800	10	Például: Na ⁺ , K ⁺ , B ³⁺ , Al ³⁺ , Ga ³⁺ , Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺ , V ⁴⁺ , Zr ⁴⁺	<500 °C
Zeolitok	strukturált	300–800	1		<800 °C
Zeolit típusú mesterséges SiO ₂ szerkezetek	strukturált	600–1500	2–100		

1. Táblázat Gyakran használt hordozók fizikai tulajdonságai

4.1.1 Mezopórusos szilikátok

A szerves hordozós katalizátorok számos előnnyel rendelkeznek a szerves polimer alapú hordozókkal szemben. Magas hőstabilitás rendelkeznek, mechanikai hatásokkal, oxidációval és oldószerekkel szemben ellenálló, reaktánsokkal szemben inerte, könnyen és olcsón előállíthatók. Használatukkal nagy felületű és nagy diszperzitású heterogén katalizátorok készíthetők. Az agyagásványok és a zeolitok mobilis K⁺-, Na⁺-, Ca²⁺-, Mg²⁺-ionokat tartalmaznak, amelyek más ionokra cserélhetők. Ugyanakkor mikropórusos szerkezetük révén gázok és folyadékok – egységes pórusméretük révén akár szelektív módon – megkötésére, szorpciójára képesek. 1982-ben az ultranagy pórusú alumínium-foszfát az AlPO-8 [9], majd 1992-ben a mesterséges mezopórusos szilikátok [10] felfedezése új korszakot nyitott a heterogén katalízis történetében. A folyadékkristályos templát (sablon) módszerrel (Liquid Crystal Templating – LTC) az alkalmazott templát molekulától és pH-tól függően változtatható, utólagos kezeléssel változtatható pórusméretű, felületű és struktúrájú SiO₂ szerkezetek hozhatók létre. A hosszú szénláncú alkilammónium detergenssel egydimenziós csatornarendszerrel és egységes pórusmérettel rendelkező hexagonális MCM-41 és a köbös 3 dimenziós csatornarendszerrel

rendelkező kisebb hőstabilitással rendelkező MCM-48 szintetizálható. Alifás aminosokkal az M4S családdal rokon, hexagonális szerkezetű, de nagyobb mezopórusokkal rendelkező, vastagabb falú és kevésbé rendezett struktúrájú HMS (hexagonal mesoporous silicas) állítható elő [11,12]. Nemionos felületaktív poli(alkilén-oxid)-ok alkalmazásával, például az EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic 123) etilén-oxid–propilén-oxid–etilén-oxid triblokk-kopolimer segítségével SBA-15-típusú szerkezet nyerhető, amely kétdimenziós hexagonális struktúrával, egydimenziós rúd alakú csatornákkal és az M4S molekulaszitákkal azonos hidrotermális stabilitással rendelkezik [13,14].

A mezopórusos molekulasziták pórusméretei rugalmasan változtathatók, így szűkíthetők és tágíthatók. Pórusméretet növelhetünk (i) a templátmolekulák lánchosszának növelésével (C_nTMABr, *n* = 2,4,6,8,10,12,14,16) [15]. (ii) szilikát kondenzáció előtti micelladuzzasztással [16,17,18,19,20]. (iii) másodlagos templát alkalmazásával (például *N,N*-dimetil-decil-amin) a kész SiO₂-szerkezet pórusai tágíthatók [21].

Kisebb pórustérfogatot (i) a szilikátváz szintéziselegyéhez adagolt „protikus” oldószerekkel (formaldehid, metanol, etanol, etilén-glikol) [22,23], illetve (ii) az MCM-41 szilanolos hidroxilcsoportjainak trimetil-klórszilánnal vagy trimetiletoxiszilán történő szililezéssel [15,24,] érhetünk el. Ez utóbbi módszer felhasználható csak a pórusnyílások szűkítésére is úgy, hogy a templátmolekulákat szelektíven a pórusnyílásokból távolítják el, majd szililezik az ily módon szabaddá vált szilanolos OH-kat. [25,26].

Mezopórusos szilikátok vázalkotó Si-atomjai más elemekkel is helyettesíthetők. Az Al³⁺-, Ga³⁺-, Fe³⁺-ionnal végzett helyettesítéssel kevésbé rendezett MCM-41 szerkezetek hozhatók létre, amelyek Brønsted-savas centrumokkal rendelkeznek (saverősség: Al³⁺ > Ga³⁺ >> Fe³⁺) [27]. Cr³⁺, Ti⁴⁺, V⁴⁺ [28], Mn²⁺ [29], Sn²⁺[30] és Zr⁴⁺[31] helyettesítéssel redoxi katalizátorok hozhatók létre. Ezeket sikeresen alkalmazták az aromás vegyületek hidroxilelzési reakcióiban, alkének epoxidálásában, primer és szekunder alkoholok aldehidekké és ketonokká történő oxidációjában, aminosok oxidálására, tioéterek oxidálásában szulfoxidokká, illetve szulfonokká.

A mezopórusos szilikátok szilanolos hidroxilcsoportjai, az amorf szilikagélhez hasonlóan [32], alkoxi- és klór-organoszilánokkal könnyen funkcionálizálhatók. Ezzel az eljárással kialakítható felületi amin-, illetve imincsoport [33], amelyek alkalmasak fémek komplexálására, illetve epoxidálási reakciók katalizálására. Tionilcsoport utólagos oxidációjával [34], illetve aromás funkció szulfonálásával [35] rögzített szulfonsavcsoportok hozhatók létre, amelyekkel savkatalizált reakciók válthatók ki; királis vegyületek megkötésével pedig sztereoszelektív

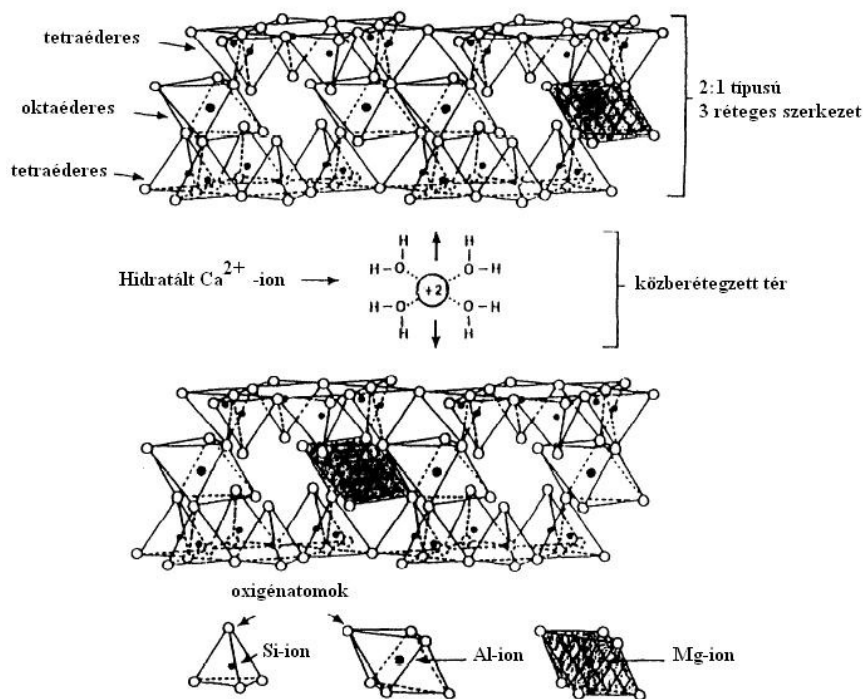
reakciókban alkalmazható katalizátorok készíthetők [36]. Fry az 1993-ban, majd 1995-ben publikált tanulmányában szilikagél kezelt triklórszilánnal, majd azt AgNO_3 vizes oldatával reagáltatta. A felületen kötött Si–H szililhidrid funkció redukáló hatására vékony ezüst filmréteg képződött a szilikagél felületén [37,38]. Továbbá e módszerrel fém sók keverékéből különböző összetételű filmrétegek kialakítása is megvalósítható.

A hordozóra leválaszthatunk fémeket fém sók vizes oldatából elektrokémiai, szonokémiai vagy kémiai úton (nátrium-tetrahidrido-borátos redukció) [39] is. Ekkor a mezopórusos rendszerek esetében nem csak a hordozó felületére, hanem annak pórusaiban is leválasztható a fém [40].

4.1.2 Agyagásványok

Az agyagásványok a földfelszín leggyakoribb alkotó elemei, amelyeket az emberiség már évszázadok óta használ. Ioncserélő, vízmegtartó, jó szorpciós, duzzadókéességük, nagy fajlagos felületük és mechanikai tulajdonságaik, illetve könnyű hozzáférhetőségük miatt napjainkban több millió tonna mennyiségben alkalmazzák a mezőgazdaságban (talajjavítás), gyógyszeriparban, háztartásokban (szagtalanítók), bányászatban (fűrésznél öblítő folyadék), kohászatban (öntőforma készítés), papíriparban (töltőanyag, bevonatok), építőiparban stb. Természetesen vegyipari alkalmazásai is igen korán elterjedtek. A korai '30-as években savakkal kezelt agyagásványokat alkalmaztak petróleumfinomító üzemekben, bár alacsony hőstabilitásuk korlátozta használhatóságukat és a stabilabb szilika–alumina, illetve zeolitok vették át szerepüket. Az 1970-es években a nagyobb hőstabilitással rendelkező kitámasztott agyagásványok megjelenése ismét előtérbe helyezte az agyagásványokat.

Az alumínium-filoszilikát (rétegszilikátok) osztályába tartozó agyagásványok két nagy csoportra oszthatók: a gyakoribb kationos és a ritkább anionos agyagokra. Az agyagásványok tetraéderes $\text{Si}(\text{O},\text{OH})$ (T) és di- vagy trioktaéderes $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ (O) ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} dioktaéderes; $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} trioktaéderes) kétdimenziós rétegeiből épül fel. Geokémiai folyamatok révén a Si- és Al-atomok izomorf helyettesítése jöhet létre (1. ábra). Ha a helyettesítő atom töltése kisebb, mint a helyettesítetté, akkor a réteg negatív töltésűvé válik, amelyet rétegeközi (akár cserélhető) kationok ellensúlyoznak (pl. a montmorillonitnál az Al^{3+} -t Mg^{2+} -ra). T és O rétegek 1:1 arányú kombinálásával töltés semleges 1:1 típusú agyagásványok, míg két T közötti O réteg kombinálásával 2:1 típusú rétegszilikátok jönnek létre.



1. ábra A montmorillonit szerkezet sematikus ábrája [41] nyomán

A kationos agyagásványok a réteg típusa (1:1 vagy 2:1), az elemi cellára vonatkozó töltésszám és a közberétegzett tag (cserélhető kation, víz, inaktív kation) alkotója szerint további osztályokba sorolhatók (2. táblázat).

Osztály	Szerkezet	Töltés	Ioncsere-kapacitás [mekv./100g]	BET-felület [m ² /g]
Kaolinit/szerpentin	1:1	0	5–15	6–25
Talk/pirofilít	2:1	0	-	5–17
Szmektit	2:1	0,5–1,2	10–80	20–250
Vermikulit	2:1	1,2–1,8	120–150	20–250
Csillámok	2:1	0,6–1	20–70	50–150
Kloritok	2:1	0–1	2–25	20–80

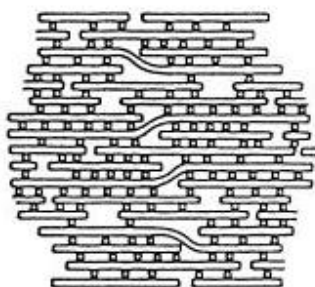
2. Táblázat Kationos agyagásványok osztályozása

Az agyagásványok tulajdonságait azok összetétele és részecskemérete szabja meg. Az agyagásványok fajlagos felülete számításos módszer alapján 800 m²/g-nak (2 µm részecskék esetében) adódna, azonban N₂-szorpciós vizsgálattal <300 m²/g értékeket mértek, ami azt jelzi, hogy a N₂ a rétegek közé nem képes behatolni, vagyis ezzel a vizsgálati módszerrel csak a minta külső felületét lehet meghatározni. Az izomorf helyettesítés eredményeként kialakuló

kationcserélő tulajdonság mérőszáma a kation cserélő kapacitás (1 ekv./g, 1 ekv. = 6×10^{23} db elektron = 1 mol egyszeres töltés = 0,5 mol kétszeres töltés = 0,334 mol háromszoros töltés). Ez az érték pH-tól független. A kristályok élein lévő, illetve a hibahelyeket lezáró OH-csoportok pH-tól függően proton adszorbeálására képesek, így hozzájárulnak a minta kationcserélő kapacitásához. A hozzájárulás mértéke egy 100 nm-es részecske esetében akár a 10 %-ot is elérheti.

A rétegszilikátok felületi OH-csoportjai révén Brønsted-, míg a kristály élein a Si^{4+} tetraéderes rétegben Al^{3+} -mal történő cserélődés révén Lewis-savas centrumokkal rendelkeznek. A Brønsted-savas helyek sáverősségét Hammett-indikátorokkal (aprotikus oldószerekben, butilamin titrálással) vagy IR spektroszkópiával, próbamolekulák alkalmazásával lehet meghatározni [42]. A kristályrácsban elhelyezkedő Fe^{3+} -ionok redoxi centrumokként is viselkedhetnek.

A kationos rétegszilikátokat leginkább természetes előfordulású agyagásványokból nyerik, de néhányat mesterségesen is előállítanak (például hektorit analógiát a laporit[®]). A leggyakrabban alkalmazott montmorillonit egyszerű savas kezeléssel (a rétegek közötti kationok lecserélése protonokra) alkalmassá tehető további felhasználásra (K10-montmorillonit). Azonban az ily módon előállított rétegszilikátok hőstabilitása kicsi. Ezt a problémát a kitámasztott rétegszilikátok (PILC) felfedezésével sikerült megszüntetni. A kitámasztás hatására (i) nagy fajlagos felületű ($600 \text{ m}^2/\text{g}$) és hőstabilitású ($\sim 500^\circ\text{C}$) minták nyerhetők; (ii) a rétegek tömörülése megakadályozható; (iii) kétdimenziós csatornarendszer alakul ki; (iv) a kitámasztó ion megválasztásával specifikus katalizátorok készíthetők (2. ábra).



**2. ábra Polialkoxi-alumináttal (o) kitámasztott montmorillonit rétegek
sematikus ábrája [42]**

A savval kezelt kationos montmorillonitok hatékonyak folyadékfázisú alkilezési reakciókban [43,44], oligomerizációs folyamatokban [45], C_4 -alkének elválasztási műveletében [46]. A Ti-kitámasztott montmorillonitokat anilin és benzil-alkoholok oxidálásában [47,48], illetve epoxidálási folyamatokban [49] használhatók. Fe^{3+} és Zn^{2+} ioncserélt montmorillonitokat

hatékonyan alkalmaztak Friedel–Crafts acilezési reakciókban [50,51]. Pd^{2+} ioncserélt montmorillonitot használnak Wacker-oxidációban [52].

4.1.3 *Palládiumtartalmú hordozós katalizátorok*

Palládiumtartalmú katalizátorok hordozóinak számos alapanyag választható. Szervetlen hordozók közül a legrégebben alkalmazott és kedvelt a csontszén, és a csontszénalapú Pd/C-katalizátorok változatos palládiumtartalommal (1–10 %) kereskedelmi forgalomban is kaphatók. A katalizátort általában a PdCl_2 savas oldatából, a pH folyamatos (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH) növelésével ($\text{pH} = 1,1\text{--}12$) a lúgos közegből a csontszén felületére $\text{Pd}(\text{OH})_2$ formában leváló hidroxid formaldehydes/hidrazinos redukciójával, $20\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$ -on készítik. Ezt az eljárást felhasználják Al_2O_3 -, SiO_2 -, CaCO_3 -, BaSO_4 -hordozójú Pd-tartalmú katalizátorok készítésére is [53,54,55].

Pd-katalizátorok úgy is előállíthatunk, ha oxidokat (TiO_2 , SiO_2 , MgO , ZnO , ZrO_2) [56,57,58,59] és mezopórusos hordozókat (MCM-41, SBA-15) [60] palládium vegyületekkel [$\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$] impregnálunk majd ezt követően hidrogénes redukciót végzünk. Ezzel az eljárással oxidok esetében $30\text{--}190\text{ m}^2/\text{g}$, amorf és strukturált szilikátok, illetve csontszén esetében $400\text{--}900\text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű katalizátorok nyerhetők.

Ioncsere alkalmazásával hidrotalcit- [61], sepiolit- [62], montmorillonit- [63], alumínium-foszfát- (SAPO-31) [64] és zeolithordozós [65], $100\text{--}800\text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felülettel rendelkező palládiumtartalmú minták állíthatók elő. Az ioncseréhez legtöbbször $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ vizes oldatát használják fel.

Nitrogén-, foszfor- és kéntartalmú vegyületek heterogenizálásával, azaz a hordozó felületén való rögzítéssel palládiumot hatékonyan komplexáló rendszert nyerhetünk. Hordozóként általában polisztirolt, szilikagélt, illetve mezopórusos szilikátokat használnak, amelyek $200\text{--}800\text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felülettel rendelkeznek [66,67,68,69].

Korábbi vizsgálatok szerint a palládium kolloidok kiváló katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek hidrogénezési és dehidrohalogénezési reakciókban [70,71]. A kiindulási palládium forrástól és a keletkezett kolloid stabilizálására használt vegyülettől függően $1\text{--}10\text{ nm}$ nagyságú palládium részecskék állíthatók elő. A palládium kolloid rendszerekből is lehet hordozós katalizátorokat készíteni. Reetz és munkatársai $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ termikus bontásával, majd

szonikálással propilén-karbonáttal stabilizált Pd-kolloidot heterogenizáltak Al_2O_3 felületén [72]. Mastalír és munkatársai montmorillonitban rögzítettek kolloidális palládiumot [73].

4.2 Palládium katalizált kémiai reakciók

Új szén–szén kötés kialakítására számos klasszikus kémiai módszer áll rendelkezésre (3. táblázat). Felhasználásuk azonban korlátozott. Az erős bázisok által kiváltott reakciók esetében csak azok a vegyületek alkalmazhatók, amelyek bázisra érzékeny csoportokat nem tartalmaznak.

Reakció	Termék	„Katalizátor”	Hiv.
Claisen-kondenzáció	β -ketoészter, α,β -telítetlen észter	Bázis	[74]
Claisen–Schmidt-kondenzáció	α,β -telítetlen karbonilvegyület	Bázis	
Knoevenagel-kondenzáció	α,β -telítetlen savak	Bázis	[75]
Michael-addíció	1,3-dioxovegyületek	Bázis	[76]
Favorszkij–Babajan-szintézis	acetilén alkoholok	Bázis	[77]
Wurtz-reakció	alkilhalogenidek kapcsolása	Na	[78].
Pinakol-kapcsolás	pinakol származék szintézise	Ti(II), Mg(II)	[79]
Glaser-kapcsolás	szimmetrikus acetilének szintézise	CuCl	[80,81]
Cadiot–Chodkiewicz-kapcsolás	acetilének heterokapcsolása	CuCl	[82]
Gatterman–Koch-reakció	aromások formilezése	$\text{AlCl}_3/\text{CuCl}$	[83]
Ulmann-reakció	szimmetrikus biarilok	Cu(I)	[84]
Friedel–Craft-alkilezés, -acilezés	alkilaromás alkil-, ill. karbonilvegyületek	AlCl_3	[85,86]

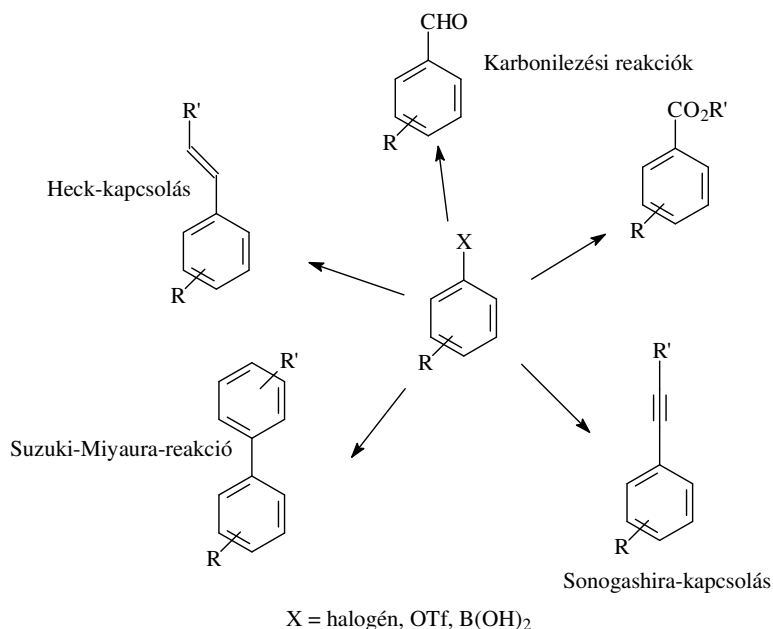
3. Táblázat C–C kötés kialakítása hagyományos eljárásokkal

A fémorganikus vegyületek alkalmazásakor sztöchiometrikus mennyiségben keletkeznek a fémtartalmú hulladékok, illetve a reakcióelegy feldolgozása is sok melléktermék keletkezésével jár. A modern, palládiummal katalizált szén–szén kapcsolási reakciók éppen ezért kiváló alternatívái a hagyományos eljárásoknak.

4.2.1 Szén–szén kötés kialakítása a Heck- és a Suzuki–Miyaura-kapcsolással

Fémorganikus vegyületek és a halogenidek, illetve a pszeudohalogenidek közötti reakcióknak jelentősége az 1960-as, 1970-es évekig erősen korlátozott volt. Elsősorban lítiumorganikus vegyületeket és Grignard-reagenseket alkalmaztak. Azonban a lítiálási folyamatokat csak igen alacsony hőmérsékleten (0 és $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ között) lehet végrehajtani, míg a Grignard-reagensek esetében a nem megfelelő kemoselektivitás okoz problémát.

1972-ben Kumada [87] és Corriu [88] egymástól függetlenül publikált tanulmányaikban nikkel-foszfán vegyületekkel $[\text{Cl}_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$ katalizált Grignard-reagens és arilhalogenidek közötti reakciókról számoltak be.



3. ábra Palládium katalizált kapcsolási reakciókban előállítható vegyületek

A palládium katalizált kapcsolási reakciókkal a 1970-es években világszerte számos kutatócsoport foglalkozott, amelynek eredményeként sok vegyület előállítása egyszerűbbé vált. Így az arilhalogenidek, illetve pszeudohalogenidek (például triflátok) és borsavak felhasználásával (3. ábra):

- a Heck–Mizoroki-reakcióban alkének kapcsolásával *E*-alkének,
- a Sonogashira-reakcióban acetilénszármazékok,
- a Suzuki–Miyaura-reakcióban aszimmetrikus bifenilek,
- karbonilezési reakciókban formil-, illetve észtercsoport alakítható ki.

A palládium katalizált C–C kapcsolási reakciók alkalmazása az 1990-es években a reakciók kedvező tulajdonságai miatt igen elterjedté vált. A Heck-reakció előnyei a következők:

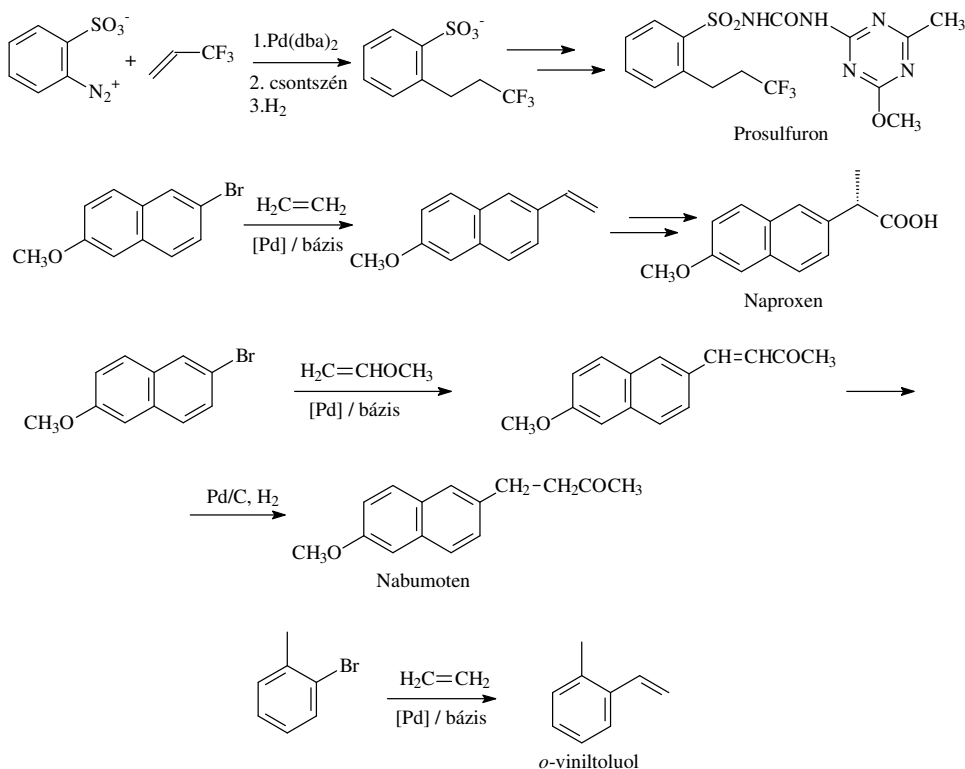
- megvalósítható nagy volumenű gyártás,
- jó hozam és szelektivitás,
- enyhe körülmények között végrehajtható (20–170 °C),
- nincs szükség bonyolult és drága ligandumokra, akár ligandum alkalmazása nélkül is megvalósítható,
- heterogén Pd-katalizátorok is alkalmazhatók (Pd/C),
- nagyszámú és könnyen elérhető, különböző szubsztituenseket tartalmazó olefinek állnak rendelkezésre,
- funkciós csoportokra nem érzékeny,
- olcsó arilkloridok is alkalmazhatók,
- pszeudohalogenidek is alkalmasak (diazóniumsók, triflátok),
- acilhalogenidekkel, karbonsavanhidridekkel és aldehidekkel is végrehajtható,
- a keletkező fémorganikus hulladék mennyisége minimális,
- intramolekuláris reakció (ciklizáció) is megvalósítható.

A Suzuki–Miyaura-kapcsolás előnyei:

- laboratóriumi méretben, kereskedelmi forgalomban bórsavak széles választéka elérhető,
- jó hozam és szelektivitás,
- minimális katalizátort igényel,
- megvalósítható ligandumok alkalmazása nélkül is,
- bórsavszármazékok levegőre, vízre, hőre nem érzékenyek,
- víz is használható reakcióközegként,
- heterogén katalizátor is használható,
- az olcsó, de kevésbé reaktív arilkloridok is használhatók,
- vinilhalogenidekkel is alkalmazható,
- a szervesetlen bórtartalmú hulladék könnyen szeparálható a reakcióelegyből.

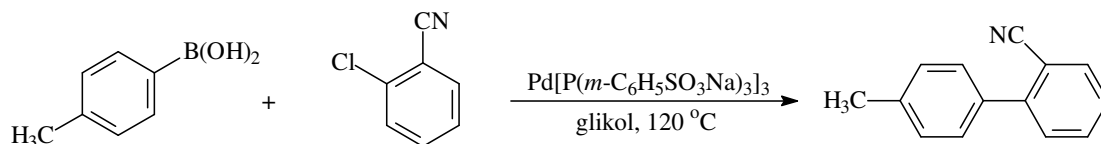
A Heck- és a Suzuki-reakciók a vegyiparban elsősorban a gyógyszer-, a színezék- és a kozmetikai iparokban elterjedtek. A Heck-reakció alkalmazásával állítják elő a Novartis módszere alapján a szulfonilkarbamid herbicidet a Prosulfuront. Az eljárás során egy 3 lépéses folyamatot – diazotálást, alkenilezést és hidrogénezést – valósítanak meg egy reaktorban, 96 %

fölötti kumulált hozammal. A Naproxen és Nabumetone nem-szteroid gyulladásgátló olefin intermedirjeit szintén Heck-kapcsolással állítják elő, ahogyan az *orto*-viniltoluol-származékokat is (4. ábra) [89,90].



4. ábra A Heck-reakció alkalmazásával előállított ipari termékek

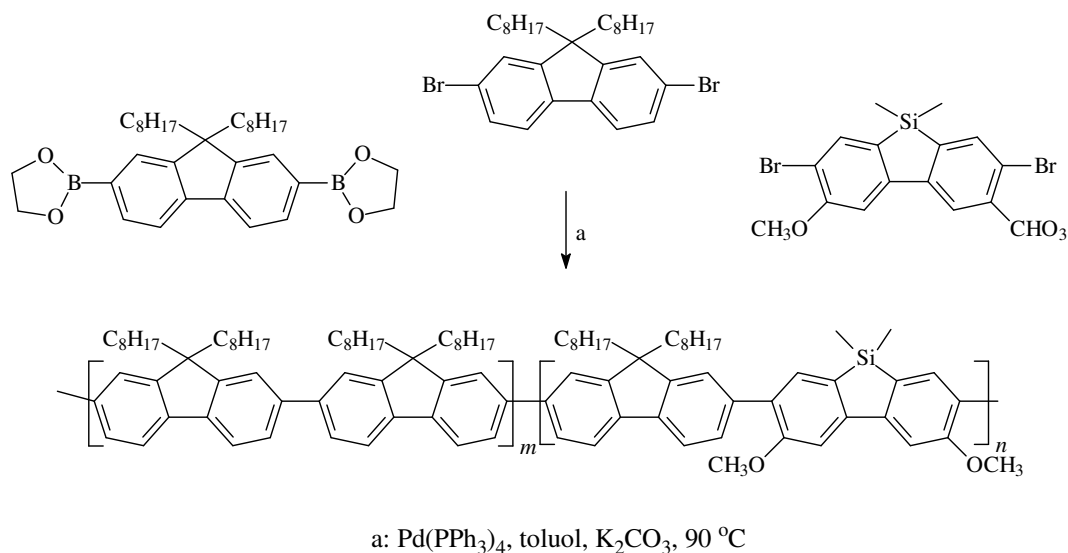
A Suzuki-reakcióval ipari méretekben egy AT II antagonistá vegyület építőelemeként használt 2-(4'-metilfenil)-benzonitril előállítását valósítják meg (5. ábra). A folyamat során a vízoldható $\text{Pd}[\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]_3$ jelenlétében 4-metilfenilbórsavat reagáltatnak 2-klórbenzonitrillel. A reakciót polialkohol típusú oldószerekben, 120 °C-on hajtják végre, amelynek során 90 %-os hozammal nyerik a tervezett biarilt [91].



5. ábra A 2-(4'-metilfenil)-benzonitril előállítása Suzuki-reakcióval

A Suzuki-reakcióval konjugált polimereket állítanak elő. Ezek a polimerek konjugált π -elektronrendszerük révén elektromos töltés változás hatására megváltoztatják színüket, így

kijelzők és festékek készítésére használják. Ugyanakkor fénykibocsátó diódák és napelemek alapanyagaiként is alkalmazzák. A polifluorének kiváló optikai, töltéshordozói és elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, így ezek alkalmasak lehetnek optoelektronikai rendszerek alapanyagaként (6. ábra) [92, 93].



6. ábra Polifluorén előállítása Suzuki-reakcióval

4.2.2 A Heck- és a Suzuki–Miyaura-kapcsolási reakciók mechanizmusa

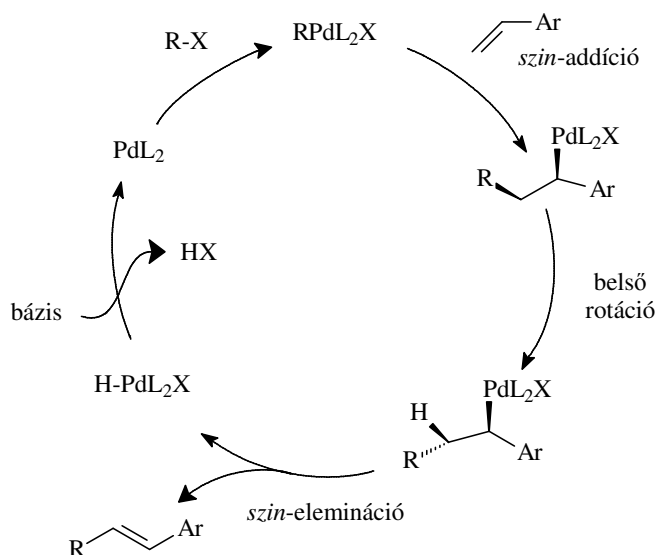
Mind a Heck-, mind a Suzuki-reakció egy katalitikus cikluson keresztül játszódik le. A ciklus magába foglalja a halogenid aktív 0 oxidációs állapotú palládiumra történő oxidatív addícióját majd a termék redukzív eliminációját. A reakciómechanizmusok közötti különbséget a Heck-reakció esetében az oxidatív addíció utáni olefin *szin*-addícióját, majd az átmeneti komplexen belüli rotáció jelenti, amelynek következtében keletkezik az *E*-geometriájú termék, míg a Suzuki-reakció esetében a komplexen belüli transzmetallálási lépés lejátsszódását jelenti.

4.2.2.1 A Heck-reakció mechanizmusa

Az oxidatív addíció

Amatore és Pflüger jódbenzol [94], míg Jutand és Mosleh [95] aril-triflátok oxidatív addícióját vizsgálták $\text{Pd}^0[\text{PPh}_3]_4$ komplexre. Az addíciót megelőzően a 18 elektronos tetrakisz-komplexből, egyensúlyi reakcióban, ligandumvesztéssel a 16 elektronos trisz- majd a telítetlen koordinációs szférájú 14-elektronos bisz(trifenilfoszfónium)palládium(0) komplex keletkezik (Pd^0L_2 , $\text{L} = \text{PPh}_3$). Az oxidatív addíció a Pd^0L_2 -re történik, amelynek során a triflátok esetében

egy instabil, de kloridion felesleggel stabilizálható, a halogenidek esetében egy stabil *transz*- σ -palládium komplex $[(R-Pd^{2+}-X)L_2]^0$ keletkezik (7. ábra). Jutand és Mosleh azt találták, hogy az aril-triflátok esetében az oxidatív addíció sebessége lassúbb folyamat, mint jódbenzol esetében, míg valamivel gyorsabb brómbenzollal szemben. Ennek megfelelően az arilhalogenidek reaktivitási sorrendje a következő: $I > OTf > Br \gg Cl$. Az arilvegyület szubsztituenseinek hatását vizsgálva azt tapasztalták, hogy az aromás gyűrűhöz kapcsolódó elektronszívó csoport ($-NO_2$, $-CHO$, $-CN$ stb.) gyorsítja a reakciót. Ezért azokat a csoportokat, amelyek csökkentik az aromás rendszer elektronsűrűségét, a Heck-reakció szempontjából aktiváló csoportoknak, míg (az aromás elektrofil szubsztitúció szempontjából) aktiváló szubsztituenseket tartalmazó halogenideket dezaktivált halogenideknek nevezik.

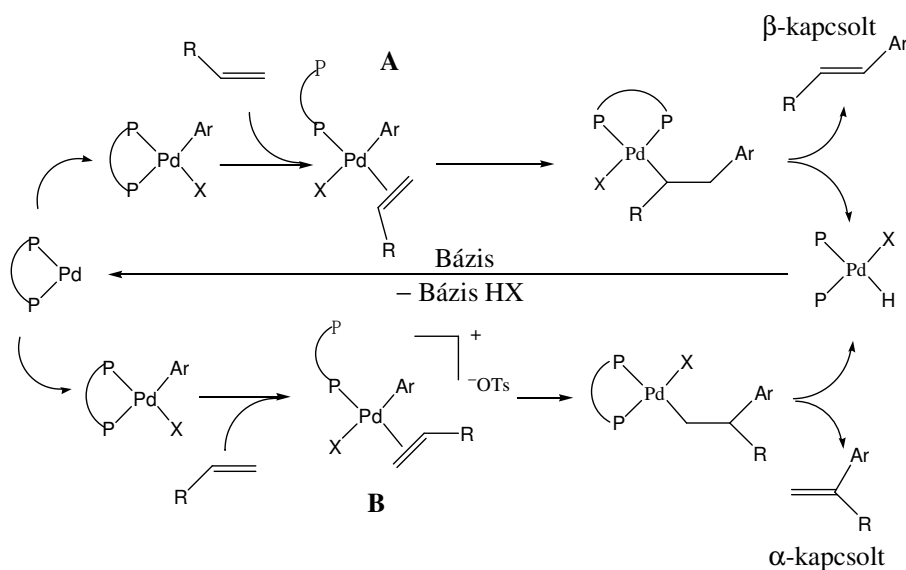


7. ábra A Heck-reakció mechanizmusa

Amatore [94] és Jutand [95] vizsgálataikhoz $PdCl_2$ -ot használt, mert feltételezésük szerint $Pd(OAc)_2$ alkalmazásakor az acetácion jelenléte bonyolultabb elemi reakciólépések fellépését eredményezi. Spencer [96] az oxidatív addícióban a kevésbé reaktív arilkloridokat vizsgálta palládium-acetát–trifenilfoszfán katalizátorrendszer alkalmazása mellett. Elképzelése szerint acetácion jelenlétében a $[Pd^0(PPh_3)OAc]^-$ anionos komplex vesz részt az oxidatív addícióban [97], amelynek során egy anionos, planáris átmeneti komplex keletkezik.

Az olefin addíciója

Az oxidatív addíciót követi az alkén koordinálódása (beékelődése) a σ -komplexbe, majd egy belső rotáció, amely a β -hidrid eliminációt készíti elő. (7. ábra). Az alkén beékelődési folyamata csak akkor lehetséges, ha az R–Pd–X kötések és az alkén egy síkban helyezkednek el, ezért a folyamat sztereoszelektíven *szin*-addícióval játszódik le [98]. Mivel a pentakoordinált komplex instabil, a koordinálódás ligandum disszociációval párhuzamos megy végbe. A kialakuló komplex jellegét és ennek következtében a Heck-kapcsolás regioszelektivitását elsősorban a beékelődő olefin elektronrendszere határozza meg. Nem szimmetrikus, elektronban gazdag olefinek (butil-vinil-éter, but-1-én-3-on stb.) esetében azt tapasztalták, hogy a β -kapcsolt termék mellett a reakciókörülményektől függően α -kapcsolt származék is megjelenik. Cabri [99] és Hayashi [100] az α -kapcsolt termék keletkezését egy kationos komplex (8. ábra, **B**), a β -kapcsolást egy töltéssemleges komplex kialakulásával (8. ábra, **A**) magyarázzák.

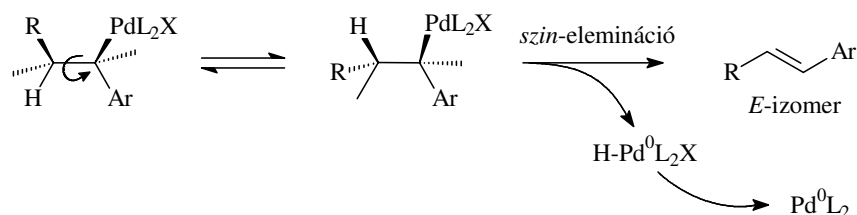


8. ábra Az olefin koordinálódása és beékelődése [101] nyomán

A kationos komplex esetében az olefin π -kötése erősen polarizált, ezért az α -helyzetű terméket eredményező beékelődés lesz kedvezményezett. A π -kötésre ható polarizáló hatás tovább növelhető, ha a reakcióban aril-triflátokat alkalmaznak kétfogú N és P ligandumok felhasználása mellett. Az aril-trifláttal kialakuló σ -komplexben a Pd–OTf kötés igen gyenge, könnyen disszociál, segítve a kationos komplex kialakulását, amelynek következtében az α/β arány teljes mértékben az α -kapcsolt termék felé tolható el.

A belső rotáció és a redukzív elimináció

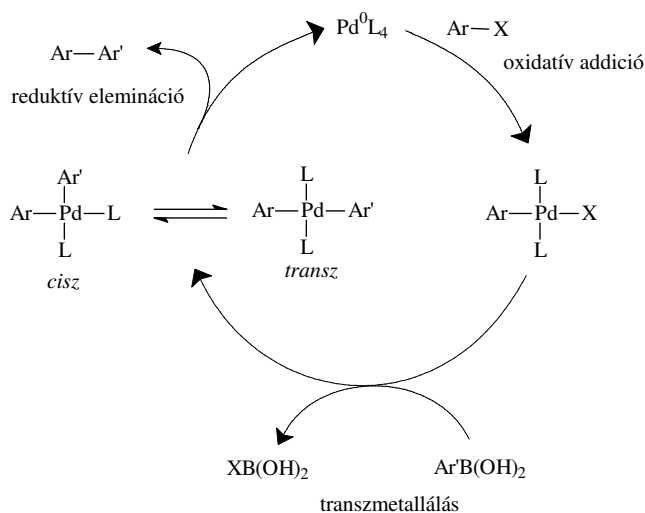
Az oxidatív addíciót követően – az olefin koordinálódása, majd beékelődése az Ar–Pd kötésbe – a komplexen belüli rotáció következik be, amely lehetővé teszi a palládiumhidrid kialakulását, egyben a β -hidrid eliminációt. Ezt követi a termodinamikailag stabilabb *E*-geometriájú termék sztereoselektív *szin*-eliminációja (9. ábra) [102]. A következő lépésben a jelenlévő bázis deprotonálja a $\text{HPd}^0\text{L}_2\text{X}$ részecskét, visszaalakítva az aktív Pd^0L_2 komponenst.



9. ábra Belső rotáció, a redukzív elimináció és a katalizátor regenerálódása

4.2.2.2 A Suzuki–Miyaura-reakció mechanizmusa

A Suzuki-reakció három fő lépésre bontható fel: (i) oxidatív addíció, (ii) transzmetallálás és végül (iii) redukzív elimináció (10. ábra).



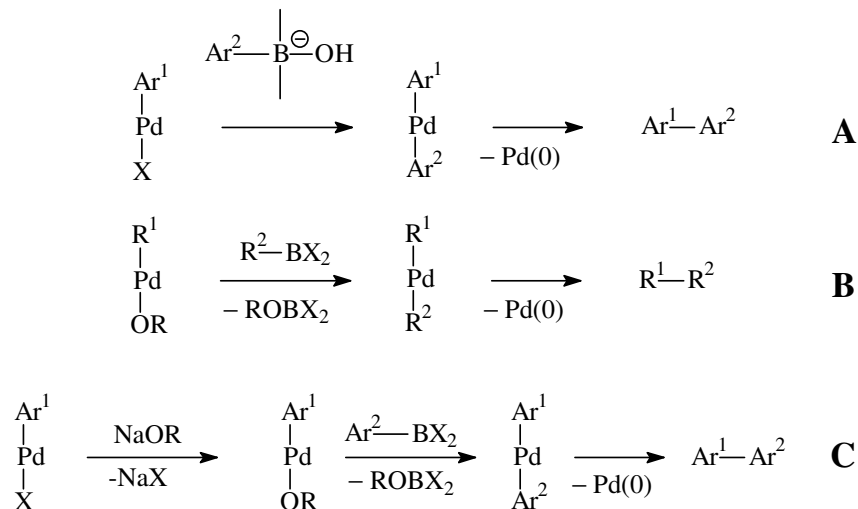
10. ábra A Suzuki–Miyaura-reakció mechanizmusa

A halogenid oxidatív addíciója a Heck-reakciónál tárgyaltak szerint játszódik le, amely során a *transz*- σ -palládium komplex keletkezik. A redukzív eliminációs lépés a *transz*-izomer izomerizációját követően a megfelelő *cisz*-izomerből történik. A redukzív eliminációs lépés sebessége a kapcsolt reagensek esetében a következő: diaril > alkil–aril > dipropil > dietil >

dimetil, ami azt mutatja, hogy a kialakuló új C–C kötés kialakításában az aril csoportok π -pályáinak jelentékeny szerepe van [103].

A transzmetallálási lépés mechanizmusa nagymértékben függ a bázis és az oldószer minőségétől. Bázisként leggyakrabban nátrium- és kálium-karbonátot, -foszfátot, -hidroxidot és alkoxidot használnak. Oldószerként leggyakrabban alkoholokat (etanol, metanol), dioxánt, tetrahidrofuránt (THF), dimetil-formamidot (DMF), dimetil-acetamidot (DMA) és ezek vizes oldatát alkalmazzák.

Az organopalládium(II)-halogenid és az organobórsav között a transzmetallálási lépés 9,5–11 pH között gyorsabban játszódik le, mint alacsonyabb pH értéknél. Bár ArB(OH)_3^- jelenlétét nem mutatták ki, de fluorid-sók (KF, CsF) alkalmazása esetében tapasztalták az $[\text{ArBF}_3]^-$ anion keletkezését, amely részt vesz a transzmetallálási lépésben (11. ábra, A).



11. ábra A Suzuki–Miyaura-reakció transzmetallálási lépése [104] nyomán.

A – általános mechanizmus; **B** – neutrális pH-n allilfenoxidok, illetve fahéjsav–ecetsav vegyes anhidridek esetében; **C** – alkoxid bázisok használata mellett

Az allilfenoxidok, illetve fahéjsav–ecetsav vegyes anhidridek oxidatív addíciójával keletkező π -(allilfenoxo)- illetve π -(allilacetoxo)-palládium(II) komplex bázis nélkül, neutrális körülmények között vesz részt az organobórsavval lejátszódó transzmetallálási lépésben (11. ábra, B).

Alkoxid bázisok alkalmazásakor (11. ábra, C) az alkoxid gyors reakcióban lecseréli az X halogenidet az $\text{ArPd}^{\text{II}}\text{X}$ komplexben egy reaktív, ugyanakkor izolálható ArPd-OR komplex keletkezése közben.

4.2.3 Bázis, ligandum és segédanyagok a Heck- és a Suzuki–Miyaura-reakcióban

A fentebb vázolt reakciómechanizmusok alapján megállapítható, hogy a palládium katalizált kapcsolási reakciók könnyedén szabályozhatók a reakciókörülmények megválasztásával. Adott reakció esetében a bázis, az oldószer vagy a ligandum cseréjével változtatható a reakciók szelektivitása, így a csökkent reaktivitású klórszármazékok, illetve a Suzuki-reakció estében erősen térgátolt halogenidek/organobórsavak is átalakíthatóvá válnak. Segédanyagok alkalmazásával – aktivátorok, regenerátorok, fázistranszferek – tovább növelhető a reakció sebessége, illetve segítenek az aktív $[Pd^0]$ visszanyerésében. A 4. táblázatban foglaltuk össze a leggyakrabban használt bázisokat, ligandumokat, oldószereket és segédanyagokat.

Bázis	Suzuki		Heck	
	Hatás	Hiv.	Hatás	Hiv.
Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3	Általános	[105]	Általános	[106]
KO^tBu , $NaOEt$	Sztérikusan gátolt reagensekhez	[107]	Erős bázis, növelt hozam	[109]
$Ba(OH)_2$, K_3PO_4		[108]	-	-
$NaOAc$, $KOAc$	Általános	[110]	$[Pd^0]$ stabilizálása	[111]
NEt_3 , NEt^tPr_2	-	-	$[Pd^0]$ stabilizálása, általános	[112]
Oldószer				
H_2O	Szervetlen bázisokat oldja, segédoldószer	[113]	Szerves oldószerekkel együtt	[114]
$EtOH$, $MeOH$	Sztérikusan gátolt reagensekhez	[108] [107]	Diazónium sókhoz	[115]
Toluol, xilol, THF	Általános	[116]	Általános	[119]
Dioxán, aceton	Általános	[117]	Általános	
DME, DMF, NMP	Sztérikusan gátolt reagensekhez	[118]	Leggyakrabban használt, stabilizálja a $[Pd^0]$ -t	[111] [119]
Segédanyagok				
Bu_4NX ($X = Cl, Br, OH, F$)	Fázistranszfer; bázis érzékeny szubsztrátok	[120]	Fázistranszfer, reakció akár szobahőmérsékleten	[121]
Ag-sók	Reakciósebességet növeli	[122]	Aszimmetrikus reakciók	[123]
Tl-sók	Transzmetallálást segíti	[124]	Kettőskötés-vándorlást gátló	[125]

4. Táblázat A Heck- és a Suzuki-reakcióban alkalmazott bázisok, oldószerek és segédanyagok

4.2.3.1 Ligandumok

Heck-reakcióban alkalmazott ligandumok

Bár a 4. táblázat alapján azt hihetjük, hogy egy-egy reakció kiváltásához könnyedén kiválaszthatjuk a megfelelő bázis–oldószer–segédanyag rendszert, azonban az irodalmi példák azt mutatják, hogy adott reagens–szubsztrát párhoz alkalmas bázis, oldószer és segédanyag

megtalálásához csak empirikus úton, számos kísérlet elvégzése után juthatunk el. Ez a megállapítás igaz a ligandumok kiválasztása esetében is.

A Heck-reakcióban $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -tal jód- és brómszármazékok esetében egyfogú foszfán ligandumokkal 75–130 °C között [PPh_3 , $\text{P}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3$] magas katalitikus ciklusszámmal (TON = 10.000–100.000) megvalósítható a kapcsolási reakció (12. ábra, **A**). Ezek a kevésbé reaktív, de olcsó klórszármazékok átalakításában is aktívak, azonban magasabb hőmérséklet és hosszabb reakció idő szükséges a reakcióhoz (150 °C, 24–72 h) [96,126]. Milstein sztérikusan gátolt, egyfogú P^tBu_3 ligandumot alkalmazott klóranizol (120 °C, 24 h, 82 %), illetve klórbenzol (100 °C, 42 h, 76 %) metil-akriláttal való kapcsolása során. Palládium forrásként $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba = dibenzilidén-aceton) használt, CsCO_3 bázis mellett [127].

Hartwig di-(*terc*-butilfoszfino)-ferrocén ligandumot használt 4-klórbenzoesav–metil-észter-butil-akrilát kapcsolásához 97 %-os hozammal (110 °C, 4 h) (12. ábra, **B**). A reakciót DMF-ben $\text{Pd}(\text{dba})_2$ és NaOAc jelenlétében hajtották végre [128]. Fu a reakciókörülmények módosításával, CsCO_3 bázissal és dioxán oldószerben a dezaktivált 4-klóranizolt 110 °C-on, 24 órás reakció idővel 80 % -os hozammal alakította át a megfelelő fahéjsav származékká [129]. A ferrocén addukt hatása még nem ismeretes, de úgy gondolják, hogy az arilklorid oxidatív addícióját segítheti elő.

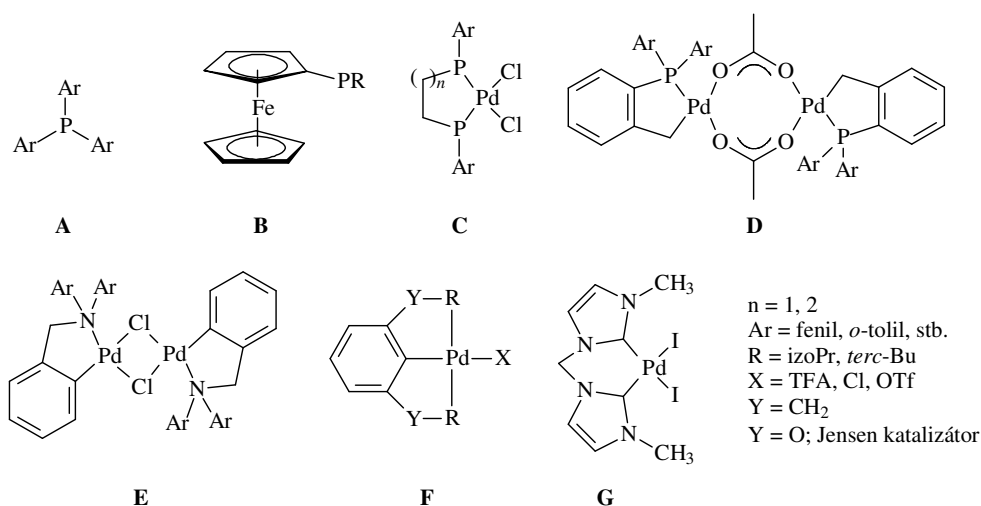
A kelátképző difoszfán ligandumok közül a leggyakrabban az elektronban gazdag 1,3-bisz(diizopropilfoszfino)propánt (dippp) és az 1,4-bisz(diizopropilfoszfino)butánt (dippb) használják (12. ábra, **C**), amelyek klórszármazékok esetében is hatékonyan használható ligandumok. Érdekes hatása a dippp ligandumnak, hogy redukzív körülmények között (cink jelenlétében) a klórbenzol–sztírol kapcsolási reakcióban 81 %-ban *cis*-sztilbén keletkezik. A hőmérséklet emelésével (140 °C-ról 160°C-ra) a *cisz/transz* arány közel azonos lesz. A bázikus körülmények között a dippb ligandummal 80 %-os hozammal már a *transz*-sztilbén izolálható.

Az elektronban szegény foszfitok olcsóbbak és könnyebben előállíthatók, mint a foszfánok, azonban kísérleteket csak brómszármazékok esetében végeztek. A ligandumok hatását Spencer [130], majd Beller [131] tanulmányozta. Adataik szerint a reakciók igen alacsony katalizátor mennyiséget igényelnek (0,001 mol %), azonban megfelelő hozam eléréséhez a ligandumot nagy feleslegben kell alkalmazni ($\text{Pd} : \text{P}(\text{OPh})_3 = 1 : 100$) – kicsi hidrolitikus stabilitás és gyenge kötődés a Pd-hoz – illetve tetrabutyl-ammónium-bromidot is alkalmazni kell, szintén nagy feleslegben ($\text{Pd} : \text{Bu}_4\text{NBr} = 1 : 200$).

A ciklopalládium vegyületek felfedezése új lehetőségeket nyitott a C–C kapcsolási reakciók alkalmazhatósága terén. Ezek dimereket képező egyfogú P–C és C–N, kétfogú N-hetericiklikus karbén (NHC) és háromfogú P–C–P típusú ligandumok. Mindegyikre jellemző, hogy a palládiummal képzett komplexeik erősen térgátoltak.

A P–C típus legjelentősebb tagja a termo és hidrolitikusan stabil Hermann-katalizátor a di(μ -acetato)-bisz-[*o*-(di-*o*-tolilfoszfino)-benzil]-palládium(II) (12. ábra, **D**). A komplex könnyen szintetizálható Pd(OAc)₂ és P(*o*-CH₃C₆H₄)₃ közti reakcióval. A katalizátor brómszármazékok átalakításában kiemelkedő aktivitást mutat, Bu₄NBr jelenlétében 10⁶ nagyságrendű TON érhető el. Dezaktivált brómszármazékok esetében nagyobb katalizátor koncentrációra és magasabb reakcióhőmérsékletre van szükség. Klórszármazék esetében is hatékonyak, bár alkalmazásuk igen hosszú reakcióidőt igényel (40–60 h), míg alacsony hőmérsékleten (120 °C) inaktív palládiumkorom képződik, ami LiBr vagy Bu₄NBr hozzáadásával megakadályozható [132,133].

A C–N típusú hőstabilis és levegőre nem érzékeny ciklopalladoimin, -hidroxim és -amin típusú katalizátorok, elsősorban brómszármazékok esetében aktívak (12. ábra, **E**). Bár kis koncentrációban alkalmazhatók és magas TON értékek érhetők el, a megfelelő konverzióhoz igen hosszú reakció időre van szükség (20–130 h, 140–150 °C) [134].



12. ábra A Heck- és a Suzuki-reakcióban alkalmazott ligandumok

A Milstein-féle háromfogú PCP palládium ciklusok a difoszfán ligandum Pd(TFA)₂-tal végrehajtott C–C és C–H kötés aktiválásával készülnek (12. ábra, **F**). A katalizátorok levegőre nem érzékenyek, hőstabilitásuk is magas (<180 °C) és a palládiumkorom képződése is minimális.

Brómszármazékok esetében aktívak, míg klórszármazékokkal szemben inaktívak. A ligandum módosításával már klórszármazékok esetében is hatékony katalizátort nyerhetünk. A módosított PCP Jensen katalizátorral CsOAc bázissal, dioxánban (120 °C és 180 °C-on, 120 és 24 óra alatt) magas hozammal preparálható *transz*-sztilbén származékok klórarilok és sztirol reakciójában [135, 136].

Az NHC típusú N-heterociklusos karbén komplexek nem csak a Heck-, hanem a Suzuki- és a Sonogasira-reakciókban is magas aktivitást mutatnak (12. ábra, **G**). Levegőre nem érzékenyek, magas hőstabilitással rendelkeznek (305 °C felett bomlanak), mind szilárd fázisú, mind oldat reakciókban alkalmazhatók. Könnyen és gazdaságosan előállíthatók, alacsony hőmérésékleten is aktívak (80 °C) és keverék karbén–foszfán ligandumok készítésére is alkalmasak. Hatékonyak mind dezaktivált bróm-, mind klórszármazékokkal szemben. Az aktivitás Bu₄NX (X = Br, OAc) hozzáadásával számottevő mértékben növelhető [133,137].

Suzuki-reakcióban alkalmazott ligandumok

A Heck-reakciókban használt ligandumok mindegyikét alkalmazzák a Suzuki-reakciókban is. Ariljodidok és -bromidok átalakítására általánosan használják a trifenilfoszfánt és a Hermann-katalizátort [138]. Klórszármazékok és bórsavak közötti reakció kiváltására ferrocén [139], PCP- [140] és NHC-típusú [141] ligandumokat alkalmaznak.

4.2.4 Heterogén Heck- és a Suzuki–Miyaura-reakció

4.2.4.1 Katalizátorok a Heck-reakcióban

Már az 1970–1980-as években bebizonyosodott a kereskedelmi forgalomban kapható elsősorban hidrogénezésre használt heterogén katalizátorokról (Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂), hogy bár kicsiny aktivitással (TON = 22–28), de képesek a Heck-reakció katalizálására [142,143]. A heterogén Heck-reakciókkal foglalkozó publikációk számának növekedése a 1990-es években indult meg (34 publikáció, 3 %), majd az ezredfordulót követően igen kedvelt kutatási területté vált (265 publikáció, 8 %)†. A Suzuki-Miyaura-reakció esetében is hasonló tendencia figyelhető meg [1990-2000 évre: 4 (0,3 %); 2000-2007 évre: 155 (4,5 %)†].

A kutatások keretében vizsgálták a különböző hordozók hatását (i) az arilhalogenidek reaktivitásában, nagy hangsúlyt fektetve az olcsóbb klórszármazékokra; (ii) az elektronban

† Web of Science, 2007. április 19.-ei keresés adatai (az adatok a nikkelle és egyéb fémekkel katalizált Heck- és Suzuki-reakciókra vonatkozó publikációkat is magukba foglalják).

gazdag olefinek kapcsolásakor fellépő α - és β -szelektivitásában; (iii) az újrahasznosíthatóságban; (iv) palládium oldódásban (leaching).

$\text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} + \text{CH}_2=\text{CH-R}^2 \longrightarrow \text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-R}^2$									
Ssz	R ¹	R ²	Katalizátor	Pd [mol %]	Bázis	Oldószer	Hőm [°C]	Idő [h]	Konv. [%]
1	H	Ph	Pd-MgO	0,25	Na ₂ CO ₃	MeOH	150	5	42
2	H	Ph	Pd/C	0,5	Na ₂ CO ₃	MeOH	150	5	19
3	H	OBu	Pd-TMS11	0,1	NEt ₃		170	32	16
4	H	OMe	Pd-SAPO-31	5	NEt ₃	DMA	120	70	70
5 ^a	H	Ph	Pd-LDH	3	NBu ₃	-	130	30	98
6 ^{a,b}	H	Ph	Pd-LDH	3	NBu ₃	-	130	0,5	95
7	CH ₃ CO	Ph	Pd-NaY	0,1	NaOAc	DMA	170	20	44
8 ^c	CH ₃ CO	Ph	Pd-NaY	0,1	NaOAc	DMA	170	20	59
9	CHO	Ph	Pd-montmor	n.a.	NaOAc	DMF	140	36	61
10 ^d	NO ₂	Ph	Pd-szól	1	NaOAc	DMA	140	n.a.	<5
11 ^e	H	Ph	Pd-szól	3,5	Na ₂ CO ₃	PEC	160	17	27
12 ^c	H	Ph	Pd/Al ₂ O ₃	0,05	CaOH ₂	NMP	160	6	86

5. Táblázat Heterogén Pd-katalizátorok aktivitása klórszármazékok Heck-kapcsolási reakciójában.

a – 10 ekv. Bu₄NBr mellett; **b** – mikrohullámú aktiválással; **c** – ^tBu₄NBr jelenlétében; **d** – (C₈H₁₄)₄NBr-dal stabilizált; **e** – polietilén-karbonáttal (PEC) stabilizált

Kaneda Pd-MgO és Pd/C heterogén katalizátorokat vizsgált klórbenzol-sztírol kapcsolási reakcióban [144]. Kísérleti adatok szerint a MgO hordozós minta aktívabbnak bizonyult (5. táblázat, 1, 2) a csontszénhordozós katalizátorral szemben, amit azzal magyaráznak, hogy a MgO Pd felé történő elektron donáció révén elősegíti a klórbenzol oxidatív addícióját. Ennek megfelelően a Pd/C kisebb aktivitását a hordozó kisebb elektron donálási képessége okozza.

Ying MCM-41-váz gőzfázisú impregnálást követő hidrogéngáz redukcióval előállított katalizátora aktivált brómszármazékok esetében hatékonyak bizonyultak, míg klórbenzol esetében kicsiny aktivitást mutatott (5. táblázat 3) [145].

Srinivas és Ratnasamy strukturált szerkezetű szilícium-alumínium-foszfát (SAPO-31) hordozós katalizátorokat alkalmaztak klórbenzol és metil-akrilát reakciójában (5. táblázat, 4), amelyek DMA oldószer mellett voltak a leghatékonyabbak [146].

Choudary réteges kettős hidroxid alapú (LDH), [PdCl₄]²⁻ ioncserét követő redukcióval kialakított nanorészecskéket tartalmazó (Pd-LDH) újrahasznosítható és klórszármazékok esetében is igen aktív katalizátort állított elő. Mikrohullámú aktiválás alkalmazásával a 30 órás reakció időt fél órára csökkentette (5. táblázat, 5, 6) [147].

Djakovitch és munkatársai NaY-zeolit $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ioncserélt palládium katalizátort teszteltek klóracetofenon és sztirol reakciójában. Brómszármazékokhoz képest magasabb hőmérsékletre volt szükség, illetve $^t\text{Bu}_4\text{NBr}$ mellett magasabb konverziót értek el (5. táblázat, 7, 8) [148].

Varma PdCl_2 és Ph_4PBr K-10 montmorillinitban történő interkalálással készítette katalizátora közepes aktivitást mutatott 4-klórbenzaldehid–sztirol kapcsolási reakcióban (5. táblázat, 9) [149].

Palládium-szólt először Beller alkalmazott sikeresen [150]. A palládium kolloidot „in situ” képzett ammóniumboronát és PdCl_2 közötti reakcióval állított elő. A képződött szólt a nagy feleslegben jelenlévő ammóniumionok stabilizálták. Az ily módon előállított szól aktivált brómszármazékkal szemben nagy aktivitást mutatott, azonban aktivált klórszármazékokkal szemben csak minimális aktivitást tapasztaltak, amit a kolloid aggregálódásával és a palládiumkorom képződésével magyaráztak (5. táblázat, 10).

Reetz polipropilén-karbonáttal stabilizált Pd-kolloidot használt, amely az aktivált 4-brómnitrobenzol–sztirol reakcióban igen hatékornak bizonyult. A dezaktivált brómszármazékokat közepesen, míg a klórbenzolt csak kis mértékben tudta átalakítani a megfelelő kapcsolt terméké (5. táblázat, 11) [151].

Köhler tanulmányában rámutatott, hogy a reakciókörülmények optimalizálásával és a palládium koncentráció csökkentésével – Reetz és de Vries: „homeopátikus” katalízis [152] – klórszármazékok átalakíthatók heterogén katalízissel (5. táblázat, 12) [153].

4.2.4.2 Katalizátorok a Suzuki–Miyaura-reakcióban

A Suzuki–Miyaura-kapcsolási reakcióban, a reakciókörülményektől függően (elsősorban az oldószerkelet és a bázis megválasztásával) Pd/C [154,155,156] alkalmazásával aktivált klórszármazékok, míg zeolit- [157,158] és hidroxipatit- [159] hordozós, szilikagélen rögzített palládiumkomplex [160,161] és Pd-kolloid [162] katalizátorokon aktivált és dezaktivált brómszármazékok alakíthatók át hatékornan (6. táblázat).

$R^1-\text{C}_6\text{H}_4-X + (\text{HO})_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow R^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$									
Ssz	R ¹	X	Katalizátor	Pd [mol %]	Bázis	Oldószer	Hőm. [°C]	Idő [h]	Hozam [%]
1	COCH ₃	Cl	Pd/C	5	K ₂ CO ₃	DMA / H ₂ O (20/1)	80	24	79
2	COCH ₃	Cl	Pd/C	0,1	NaOH	NMP / H ₂ O (10/3)	120	2	88
3	OCH ₃	Br	Pd/C	0,05	Na ₂ CO ₃	NMP / H ₂ O (10/4)	120	2	100
4	OCH ₃	Br	Pd/C	3,5	Na ₂ CO ₃	EtOH / H ₂ O (1/1)	RT	24	95
5	OCH ₃	Br	Pd-NaY	2,5	Na ₂ CO ₃	DMF / H ₂ O (1/1)	50	1	93
6	OCH ₃	Br	Pd-NaY	2,5	Na ₂ CO ₃	DMA	RT	1	96
7	OCH ₃	Br	Pd-HAP ^a	0,002	K ₂ CO ₃	<i>o</i> -xilol	120	6	91
8	OCH ₃	Br	Pd-Si1 ^b	2	K ₂ CO ₃	<i>o</i> -xilol	110	2	92
9	OCH ₃	Br	Pd-Si2 ^c	2	Na ₂ CO ₃	IPA / H ₂ O (1/1)	50	6	91
10	H	Br	Pd-szól ^d	1	NaOH	THF / H ₂ O (2/1)	63	2,5	100

6. Táblázat Heterogén Pd-katalizátorok aktivitása klór- és brómszármazékok Heck-kapcsolási reakciójában.

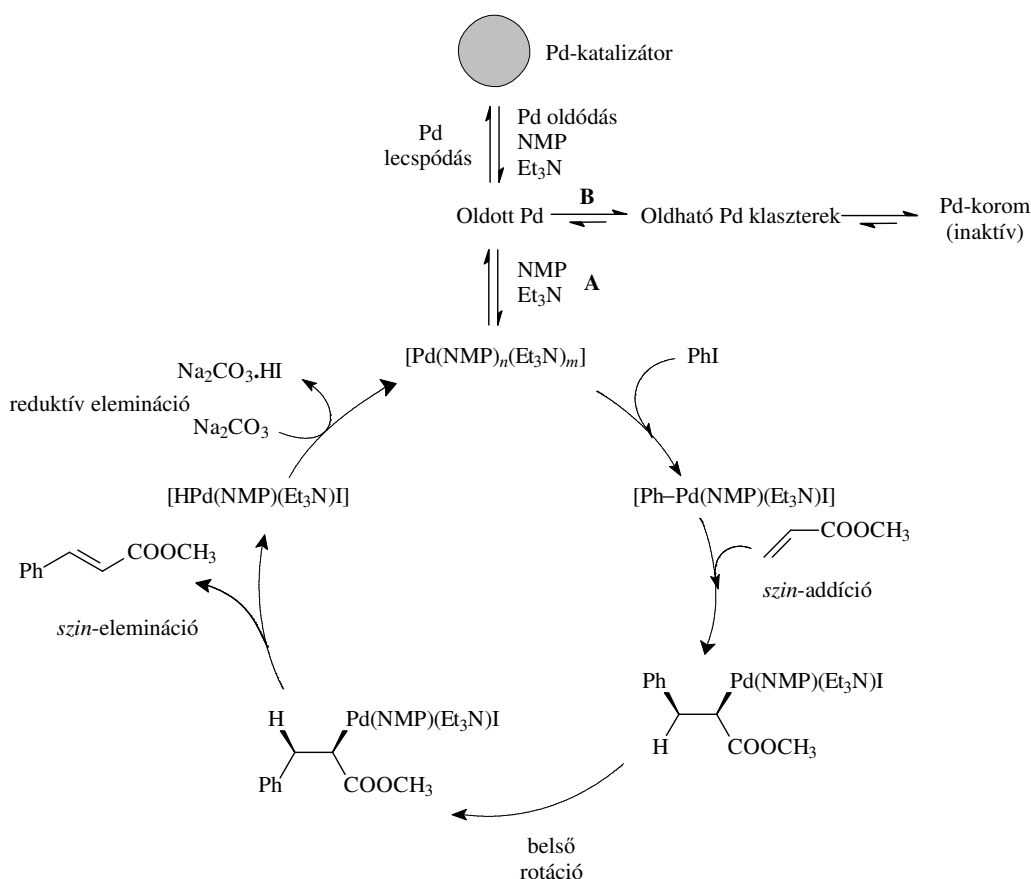
a – hidroxipatit; **b** – rögzített Schiff-bázis komplex; **c** – rögzített NHC-komplex; **d** – dodekántiollal stabilizált

4.2.4.3 A palládium oldódása és újrahasznosítás

A Heck- és Suzuki-reakcióban vizsgált heterogén katalizátorok újrahasznosításakor a katalizátorok aktivitásának folyamatos csökkenését és végül inaktívvá válását tapasztalták. Az aktivitás megszűnésének okát a palládium a hordozóról a reakcióközegbe történő oldódásával magyarázzák, amely atomadszorpciós vizsgálattal és egy egyszerű kísérlettel igazolható: a heterogén reakció megszakítva, majd a heterogén Pd-katalizátor kiszűrését követően a kapcsolási reakció folytatódik az oldott palládiumnak köszönhetően [59]. Arai aktivitási és oldódási vizsgálatokat végzett Pd/SiO₂/NMP/NEt₃/Na₂CO₃ heterogén és Pd(OAc)₂/PPh₃/toluol homogén rendszer felhasználásával. A kísérletekben azt tapasztalta, hogy a heterogén rendszer nagyobb aktivitást mutatott a jódbenzol–metil-akrilát kapcsolási reakcióban, mint a homogén katalitikus rendszer. A nagyobb aktivitást azzal magyarázta, hogy a közegbe kioldódott Pd az NMP oldószerrel és a NEt₃ bázissal aktívabb komplexet képez, mint a Pd(OAc)₂ a trifenilfoszfánnal. Kísérletei alapján az 13. ábrán látható oldódási és komplexálási folyamattal egészítette ki a klasszikus Heck-reakció mechanizmusát (13. ábra, A reakcióút). A folyamat során a palládiumot a poláris oldószer és/vagy szerves bázis oldja, majd aktív komplexet alkot, amelyre megtörténhet

a jódbenzol oxidatív addíciója. Ezután a folyamat homogén módon játszódik le. A katalizátor regenerálódása a szervesetlen Na_2CO_3 bázis hatására megy végbe. A jódbenzol elfogyásával az instabil $[\text{Pd}(\text{NMP})_n(\text{Et}_3\text{N})_m]$ komplex elbomlik és az oldott Pd lecsapódik a hordozó felületén.

A lecsapódással párhuzamosan egy másik folyamat is lejátszódik. A Pd aggregálódásával, palládium klaszterek képződésén keresztül lehetőség van az inaktív Pd-korom képződésére. Reetz és de Vries $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -tal, ligandummentes környezetben végzett kísérleteik során tapasztalták, hogy a Pd^0 koncentráció növekedtével előtérbe került az inaktív Pd-korom képződésének valószínűsége (13. ábra, **B** reakcióút) [152,163]. A heterogén katalizátor újrahasznosíthatósága – oldódás, lecsapódás, aggregáció – éppen ezért függ a hordozó a bázis és az oldószer minőségétől.



13. ábra A heterogén Heck-reakció sematikus ábrája

A hordozót vizsgálva a palládium oldódása a $\text{Pd/C} > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$ sorban csökken [58], míg a redukált Pd-ot tartalmazó zeolit hordozós katalizátoroknál – szemben a Pd^{2+} -t tartalmazó mintákkal – a kioldódás mértéke elhanyagolható [164]. A szerves bázisok a palládium komplexálása révén az oldódást, míg a szervesetlen bázisok a Pd lecsapódását segítik. A

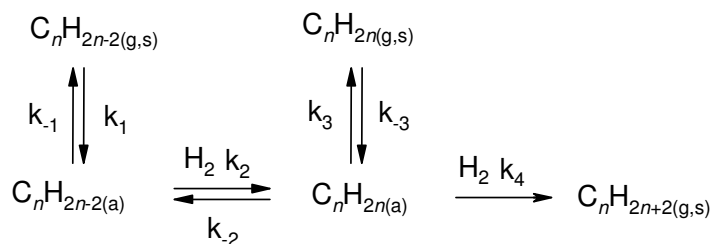
palládiummal komplexképzésre hajlamos oldószerek használata a palládium oldódását eredményezi, ugyanakkor az elreagálatlan arilhalogenid is oldatban tartja a palládiumot.

Crudden és munkatársai által 2008-ban publikált cikkükben egy érdekes kísérlettel sikeresen igazolták a palládium oldódás és kicsapódás jellenségét [165]. A kísérlethez heterogén palládium katalizátorként egy vékony 250 μm vastagságú Pd-filmet használtak. Abban az esetben, amikor a Pd-filmet csak az ariljodidot tartalmazó 100 °C -os dimetilformamidos oldatába merítették bele a filmréteg felszínének kismértékű degradálódását figyelték meg és XPS vizsgálatokkal PdI₂ jelenlétét mutatták ki. Ha a filmet csak 100 °C -os DMF illetve borsav DMF oldtába merítették bele nem tapasztaltak semmilyen változást a film felületén. Azonban, amikor a filmet Suzuki-reakcióelegybe merítették és annak felületét csupán lokálisan – 1 mm átmérőjű körön belül – hevítették a következőket tapasztalták: (i) a felmelegített részen belül nagy mértékben degradálódott a film felülete, ugyanakkor (ii) Pd lerakódását csak a hidegebb részekben figyelték meg. Ezen megfigyelések megerősíti Arai és Köhler tapasztalatait.

4.2.5 Alkinek szelektív hidrogénezése

Alkinek szelektív hidrogénezésével számos élelmiszer-, gyógyszer- és kozmetikai ipari alapanyagot, terméket állítanak elő. A polimer kémiában C₂–C₈ alkinek monomerek (etilén, propilén, butén, butadién bután-1,4-diol, ciklookta-1,4-dién) [166,167,168] előállítására a cél. A C \equiv C kötés (acetilén funkció) könnyedén beépíthető egy molekulába terminális alkinek és halogénszármazékok keresztkapcsolási reakciójával (Sonogashira-reakció), majd a következő katalitikus hidrogénezési lépésben az alkin átalakítható a megfelelő Z geometriájú alkénné [169]. Ezzel az eljárással élelmiszer adalékok (A- és K-vitamin), illatanyagok [170], feromonok [171], prosztoglandinok [172] készíthetők. Gyümölcsök és zöldségek illatanyagait (*cisz*- és *transz*-hex-3-én-1-ol) 400 tonna/év mennyiségben állítják elő. A *cisz*-hex-3-én-1-olt hex-3-in-1-ol szelektív hidrogénezésével állítják elő Lindlar-típusú katalizátor alkalmazásával [173].

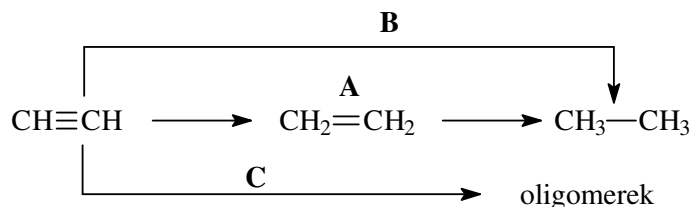
A Hidrogénezési reakciókban Pt, Ru, Rh, Ni, Cu, Pd stb. átmenti- és nemesfémeket alkalmaznak, amelyek közül a palládium rendelkezik a legkiválóbb tulajdonságokkal a szelektív hidrogénezési reakciókban: (i) rendkívüli módon aktiválja a molekuláris hidrogént; (ii) magas kemoselektivitással rendelkezik alkinek és diének, illetve monoének kompetitív hidrogénezési reakcióiban (iii) alkinekből szelektíven a *cisz* geometriájú alkén keletkezik. A szelektív hidrogénezési folyamat reakció sémája a 14. ábrán látható.



14. ábra Szelektív hidrogénezés reakció mechanizmusa

Az alkén keletkezésének mechanisztikus feltétele a $k_2 \gg k_4$. Ugyanakkor ahhoz, hogy molekula teljes telítettsége ne történjen meg, teljesülnie kell a $k_1/k_{-1} \gg k_3/k_{-3}$ egyenlőtlenségnek (a szelektivitás termodinamikai feltétele), azaz az alkin katalizátoron történő adszorpciója gyorsabb, illetve az alkén gyengébben kötődik a katalizátor adszorpciós centrumaihoz.

A palládium magas szelektivitását elsősorban a telítetlen származékok és az aktív fémfelület között kialakuló termodinamikai effektusokra vezetik vissza [174]. Acetilén és etilén adszorpciós tulajdonságait vizsgálták ultranagy vákuum körülmények között, amikor is azt tapasztalták, hogy az acetilén erősebben kötődik a felülethez mint az etilén, illetve megakadályozza annak újra adszorpcióját. Az etilén adszorpciója csak acetilén hiányában következik be.

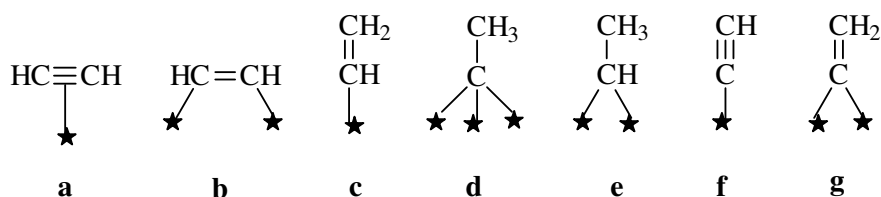


15. ábra Az acetilén hidrogénezése

Acetilén hidrogénezési reakciójának vizsgálatokor telített szénhidrogének és oligomerek keletkezését is tapasztalták; etilén telítődését figyelték meg még nagy acetilén parciális nyomás mellett is [175,176]; a katalizátor felülete (hidrogénezésben aktív centrumok) is befolyásolja a szelektivitást: ^{14}C jelzett vizsgálatok acetilén–alkán direkt telítési folyamatot indikáltak. A vizsgálatok alapján az acetilének hidrogénezési reakciója két reakcióúton keresztül játszódhat le (15. ábra). Az **A** úton az acetilén adszorpcióját és egyszeres telítődést követően a keletkezett etilén a gyenge adszorpció révén deszorbeálódik a felületről, majd annak újra adszorpcióját követő hidrogéneződésével keletkezik az etán. A **B** úton az acetilén teljes hidrogéneződése történik meg. [176,177,178] A két folyamat a reakciókörülmények és a katalizátor

megválasztásával befolyásolható. Ugyan akkor a fent leírt két folyamat mellett a körülményektől függően megjelenhet egy harmadik reakcióút, amikor is oligomer szénhidrogének keletkezésére adódik lehetőség. Azonban ez a folyamat csak az acetilén esetében szignifikáns, amely a szubsztituensek (és lánchossz) növekedtével háttérbe szorul.

Számos felületvizsgálati módszer (FT-IR, EELS, SFG, HREELS, ARUPS stb.) kinetikai vizsgálatok és deutérium jelzett molekulák használata lehetővé tette a lehetséges felületi adszorbensek és intermedierek, illetve az egyes elemi lépések meghatározását (16. ábra). Az acetilén π -adszorpciját (a) követő σ -diadszorbeált lineáris acetilén (b) molekulából alakul ki az etilén molekula prekursora (c). A többszörösen kötött aktív intermedierek, mint az etilidén (d) és etilidén (e) molekulák hidrogéneződésével keletkezik az etán. A disszociatív módon adszorbeált acetilén (f) és vinilidén (g) molekulákon keresztül pedig benzol és oligomer szénhidrogének keletkezhetnek [179]. Ugyanakkor egyes vizsgálatok a g részecskét tekintik az etilén intermediérének (16. ábra) [180,181].



16. ábra Acetilén hidrogénezés, felületi aktív molekulák

4.2.5.1 Kemoszelektivitást befolyásoló tényezők

A szelektív hidrogénezést számos paraméter befolyásolja. (i) A fém diszperzitása nagymértékben meghatározza a specifikus aktivitást (szelektív/nem szelektív terasz/sarok atomok [182,183,184,185,186]); (ii) elektronikai faktorok: minden olyan jelenség amely befolyásolja a fém–alkin és fém–alkén közötti kölcsönhatást (atom helyettesítés, lokális oxidációs szám eltérések [187,188], hordozó hatás [Lindlar-katalizator] [189,190]); (iii) β -hidrid fázis keletkezése a szelektivitás csökkenését okozza [191,192]; (iv) korom képződés oligomerek keletkezéséhez vezet [193,194]; (v) promotorok, elsősorban fémek (ötvözők, bevonatok stb., pl. Pb, Sn, Ge, Bi) növelik a szelektivitást [195,196,197,198]. (vi) szerves bázisok szintén növelik a szelektivitást a Pd és a konjugált (elektronban gazdag) vegyületek közötti kölcsönhatás csökkenésének eredményeként [199,200,201,202] (vii) kénvegyületek a korom képződés mértékét csökkentik [203,200].

4.2.5.2 Sztereoselektivitás

Diszubsztituált alkinek hidrogénezésekor nagy szelektivitással Z-alkének keletkeznek. A Z-izomer keletkezését a hidrogén alkin kötésre történő *szin*-addíciója okozza. Az E-izomer elsősorban a Z-izomer izomerizációjával keletkezhet, illetve kis mennyiségben a reakció kezdeti szakaszában is képződik [204].

5 Kísérleti rész

5.1 Felhasznált anyagok

Szilikagél felületmódosítására felhasznált hidroszilánok

Triklórszilán (*Aldrich*, 99 %), diklórmetilzilán (*Aldrich*, 99 %), klórdimetilszilán (*Aldrich*, 98 %), diklórmetilzilán (*Fluka*, 97 %), klórdimetilszilán (*Fluka*, <95 %).

Szilikagélek

Szililezéshez: Davisil gél, 35–60 mesh (*Aldrich*); impregnáláshoz: Cabosil (*Fluka*)

MCM-41 és SBA-15 anyagok szintéziséhez felhasznált anyagok

Tetraetil-ortoszilikát (*Aldrich*, 98 %), cetiltrimetilammónium-bromid (CTAB, Spektrum 3D, 98%), 25 %-os NH₄OH oldat (*Reanal*, alt.).

Heck- és Suzuki–Miyaura-kapcsolási reakcióban felhasznált vegyszerek

Alkének:

Metil-akrilát (*Aldrich*, 99 %), sztirol (*Aldrich*, 98 %), but-1-én-3-on (*Aldrich*, 99 %), butil-vinil-éter (*Aldrich*, 98%).

Aريلhalogenidek:

Jódbenzol (*Aldrich*, 98%), jódanizol (*Aldrich*, 98%), 4-brómacetofenon (*Aldrich*, 98%), brómbenzol (*Reanal*, pur.), 4-brómnitrobenzol (*Reanal*, pur.), 4-klórnitrobenzol (*Reanal*, pur.), 1-brómnafthalin (Riedel-De Häen, 94 %), 4-brómbenzonitril (*Aldrich*, 99%), 1,4-dibrómbenzol (*Reanal*, pur.), 1-bróm-4-klórbenzol (*Reanal*, pur.), 3-brómpiridin (*Aldrich*, 99%).

Szerves és szervetlen bázisok:

Trietil-amin (*Spektrum 3D*, 99 %), nátrium-acetát (*Reanal*, pur.), Na₂CO₃ (*Reanal*, pur.)
cézium-karbonát (*Aldrich*, 99 %).

Szelektív hidrogénezési reakcióban használt alkinek

Fenilacetilén (Aldrich, 99 %), okt-4-in (Aldrich, 99 %), but-3-in-1-ol (Aldrich, 99 %), 1-fenilbut-1-in (Aldrich, 99 %).

Egyéb vegyszerek

PdCl₂ (Aldrich, >99,9 %), Pd(OAc)₂ (Aldrich, 98 %), Pd(NO₃)₂ x 3H₂O (Aldrich, 98 %), *N*-metil-2-pirrolidon (NMP, Aldrich, 99,5 %), toluol (Molar, pur.), dimetil-formamid (Molar, pur.), dekán (Aldrich, >99 %), bifenil (Reanal, pur.), metanol (Molar, a.r.), dietil-éter (Molar, Ph.Eur.4), NaBH₄ (Fluka, 96 %), nitrogén (Linde, 4.6), argon (Linde), tetrahidrofuran (Scharlau, 99,9 %), diklórmétán (Reanal), 65 %-os HNO₃ (Reanal, a.r.), Na-montmorillonit (Bentolit H, SCP Laporte)

Összehasonlító kísérletekben alkalmazott kereskedelmi hordozós Pd-katalizátorok

Pd/ENCAT (Alvecia, 4,3 % Pd), Pd/Al₂O₃ (Engelhard – Sample date: 98/04/28 – Sample code: 40692 – típus: szárított, redukált) és Pd/C (Aldrich, 10 % Pd).

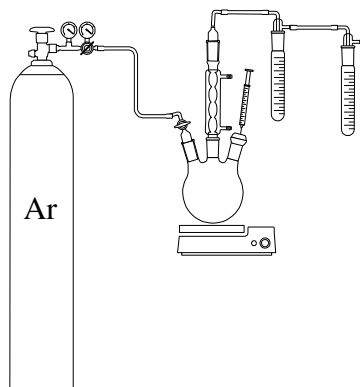
5.2 Szintézis módszerek

5.3 Szililhidrilezett szilikagél hordozós katalizátorok (Pd-SiO₂)

A minták előállításához a Fry által publikált eljárást alkalmaztuk [205,206].

5.3.1 Szilikagél felületmódosítása

Egy száraz, CaCl₂-os csővel ellátott hűtővel, argon bevezetéssel és szeptummal zárt, 3-nyakú gömblombikban (17. ábra), frissen desztillált, száraz diklórmétánban 15 g szilikagélt (előkezelés: 500 °C, 2 h szárítás) szuszpendálunk állandó keverés mellett, szobahőmérsékleten. A szuszpenzióhoz egy fecskendő segítségével 55 mmol klórhidroszilánt adunk, majd 30 percig tovább keverjük. Ezután jeges vízfürdővel 0–5 °C-ra hűtjük a szuszpenziót és 15 ml metanolt adunk hozzá 3–4 részletben, minek következtében bontjuk az el nem reagált Cl–Si kötések. Újabb félórás keverés után a reakcióelegyet szűrjük, a hidroszililezett szilikagélt metanollal mossuk (4x20 ml), majd vákuumszekrényben szárítjuk (140 °C, 2 Torr, 2 h). A száraz mintát CaCl₂-os exszikkátorban tároljuk. E módszerrel öt szililhidrilezett mintát állítottunk elő triklórszilán, diklórmetilzilán, klórdimetilzilán, diklórfenilzilán, klórdifenilzilán felhasználásával, amelyeket a következőképpen jelölök, rendre SiO₂, SiO₂Me, SiO₂Me₂, SiO₂Ph, SiO₂Ph₂.



17. ábra Hidroszililezéshez használt berendezés

5.3.2 *Palládium leválasztása a hidroszililezett szilikagél felületére*

A leválasztás során két eljárást alkalmaztunk. Az első szerint PdCl_2 metanolos telített oldatát, míg a második szerint híg PdCl_2 metanolos oldatát használtuk a katalizátorok előállításához.

5.3.2.1 Leválasztás telített metanolos PdCl_2 -oldatból

Egy 250 ml-es száraz gömblombikban, 160 ml frissen desztillált, előzőleg magnéziummal víztelenített metanolban, 40 °C-on feloldunk 71 mg PdCl_2 -ot. Oldódás után szobahőmérsékletűre hűtjük az oldatot, majd hozzáadunk 1 g szililhidrilezett szilikagélt. A szilikagél fekete színűvé válik a levált Pd hatására. E módszerrel a szililhidrilezett minták felületi funkciós csoportjainak minőségétől és számától függően öt különböző palládium tartalmú mintát állítottunk elő (0,35–1,47 $\text{m}/\text{m}\%$).

5.3.2.2 Leválasztás híg metanolos PdCl_2 -oldatból

Az 5.3.2.1 szerint járunk el a következő eltérésekkel: 45 ml metanolban 10 mg PdCl_2 -ot ($1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$) oldunk fel, majd 1,997 g felületmódosított szilikagélt adunk a lehűtött oldathoz, amelynek hatására az oldat szalmasárga színe gyorsan eltűnik, miközben a hordozó fekete színű lesz. A kész katalizátorok azonos palládium tartalommal rendelkeznek (0,3 $\text{m}/\text{m}\%$).

5.4 Nátrium-tetrahidrido-borátos redukcióval készített minták (Pd-B/MCM és Pd-B/SBA)

5.4.1 *Strukturált szilícium-dioxid szerkezetek előállítása*

5.4.1.1 MCM-41 váz szintézise

A strukturált szerkezetű szilícium-dioxid váz előállítását a Grün és társai [207] által leírtak szerint végeztük.

Szobahőmérsékleten, egy 20 ml-es csepegtetőtölcsérrel szerelt, 250 ml-es Erlenmeyer lombikban 120 ml desztillált vizet 9,5 g ammóniaoldattal (25 $m/m\%$, 0,14 mol) elegyítünk, majd 2,4054 g CTAB-ot szuszpendálunk a lúgos elegyben. A CTAB oldódását követően – csepegtetőtölcsérből – az oldathoz csepegtetünk 10 g TEOS-t kb. 10 perc alatt. Az adagolás befejezése után a szintézis elegy összetétele a következő (mólarány): TEOS:CTAB:NH₃:H₂O = 1:0,152:2,8:141,2. A TEOS hatására tejszerű reakcióelegyet kapunk, amelyből lassan fehér csapadék válik ki. A komponensek hozzáadását követően a reakcióelegyet szobahőmérsékleten keverjük 1 órán át, majd G2-es üvegszűrőn szűrjük, 3 x 40 ml desztillált vízzel mossuk, infralámpa alatt egy éjszakán keresztül szárítjuk. A templátot (CTAB) kiégetéssel távolítjuk el a szilícium-dioxid szerkezetből mégpedig úgy, hogy a CTAB-ot tartalmazó száraz mintát kemencében, N₂-atmoszféra alatt 540 °C-ra felhevítjük (elkerülendő a szerkezet összeomlását, 2 °C/min fűtési sebességgel), majd e hőmérsékletet tartva a N₂ közeget levegőre cseréljük, amelynek oxigén tartalmával 5 óra alatt kiégetjük a templátot. Az égetést követően kb. 2,5 g fehér, könnyen szálló porszerű anyagot kapunk.

5.4.1.2 SBA-15 váz előállítása

60 ml desztillált víz és 240 ml 2M HCl elegyében 8 g Pluronic 123-at (etilén-oxid–propilén-oxid–etilén-oxid kopolimer) feloldunk 35 °C-on, állandó keverés mellett. Oldódás után az elegyhez 18,2 ml TEOS-t csepegtetünk. A szintéziselegy összetétele (mólarány) TEOS:CTAB:HCl:H₂O = 1:0,144:2:85. Ezután 24 órán át keverjük 35 °C-on, majd 80 °C-on további 48 órát. A kivált fehér csapadékot szűrjük, desztillált vízzel semlegesre mossuk, egy éjszaka alatt légnedvesre szárítjuk, majd a templátot Soxhlett-extraktorban etanol–sósav eleggyel kioldjuk a kialakult SBA-15 vázból [208].

Palládium borohidrides leválasztása

Az eljárás során szobahőmérsékleten 1 g MCM-41 vagy SBA-15 mezopórusos szerkezetű mintát szuszpendálunk 10 ml NaBH_4 vizes oldatában (1,1349 g, 3 M). 15 perces keverés után 10 ml 0,1489 g PdCl_2 -ot tartalmazó 5,25 %-os NH_4OH -oldatot öntünk a szuszpenzióhoz, amelyet addig keverünk szobahőmérsékleten, amíg már hidrogénfejlődést nem tapasztalunk. A fekete színű palládiumtartalmú mintát kiszűrjük, desztillált vízzel 3-szor mossuk. Infralámpa alatt 6 óráig, majd szárítószekrényben, csökkentett nyomáson, 100 °C-on egy éjszakán át szárítjuk. E módszerrel Pd-B/MCM-41 és Pd-B/SBA-15 jelzésű mintákat állítottunk elő.

5.5 Pd-MCM előállítása

A 2.2.1.1 pontban leírtak szerint járunk el azzal, a különbséggel, hogy a PdCl_2 -ot (0,0975 g, 0,55 mmol) az ammóniaoldat elegyítése előtt szuszpendáljuk a desztillált vízben. A szintéziselegy molarányos összetétele a következő: $\text{TEOS}:\text{CTAB}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{PdCl}_2 = 1:0,152:2,8:141,2:0,011$. A palládiumtartalmú katalizátorból a templátot (a fentebb leírtak szerint) kiégetéssel távolítjuk el. A bemért palládium mennyiségétől függően három különböző Pd-tartalmú katalizátort állítottunk elő.

5.6 Montmorillonit hordozós katalizátorok előállítása (Pd-montm1 és Pd-montm2)

A katalizátorok előállítása előtt a Na-montmorillonit hordozót desztillált vízben, 20 °C-on, 12 órát kevertettük.

5.6.1 Pd-montm1 előállítása ioncserével

0,4 ml 65 % HNO_3 -val savanyított 8 g Na-montmorillonitot tartalmazó desztillált vizes szuszpenzióhoz 0,4g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ adunk, majd szobahőmérsékleten 4 órát keverjük. A szuszpenziót centrifugálással üleptjük, desztillált vízzel mossuk, majd 95 °C-on, 1 Torr nyomáson, 6 órán át szárítjuk.

5.6.2 Pd-montm2 előállítása a $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2+}$ -ion interkalálásával

0,33 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ -t 5g Na-montmorillonit vizes szuszpenziójához adunk, majd 4 órás szobahőmérsékletű keverést követően a mintát centrifugálással szeparáljuk, desztillált vízzel mossuk, majd 95 °C-on, 1 Torr nyomáson, 6 órán át szárítjuk.

6 Vizsgálati módszerek

6.1 BET-felület meghatározás

A katalizátorok specifikus felületét, pórustérfogatát és pórusméret eloszlását N₂-adszorpcióval határoztuk meg, 77 K-en, Quantochrome Nova 2000 típusú készülékkel az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken. A számításokat a BJH modellel végeztük. A mintákat előkezelés céljából 1 óráig vákuumban 10⁻² Torr nyomáson, 150 °C-on szárítottuk.

6.2 Röntgen-diffrakció (XRD) vizsgálatok

A strukturáltság fokán megállapítására és a bázislap-távolság meghatározásának céljából kisszögű XRD-vizsgálatokat végeztünk a Kolloidkémia Tanszéken, Philips PW-1820/1830 típusú készülékkel, Cu-K α -sugárzás alkalmazása mellett.

6.3 Elektronmikroszkópos (TEM) mérések

Katalizátorainkat elektronmikroszkópos méréseknek vetettük alá a Pd-részecskék morfológiai elemzése céljából. A felvételek a Szegedi Tudományegyetem, Általános Orvosi Kar, Patológiai Intézetében készültek, PHILIPS CM 10 típusú készüléken. Az átlagos részecskeméretet 100 részecske átlagából számítottuk.

6.4 Induktív csatolású plazmaégős emissziós atomspektroszkópiai (ICP-AES) vizsgálatok

Pd-B/MCM-41, Pd-B/SBA-15, Pd-MCM. A Pd-montm1, illetve a Pd-montm2 minták palládium tartalmát, feltárásukat követően ICP-AES méréssel határoztuk meg. 10 mg Pd-tartalmú mintához 80 mg NH₄HF₂-ot és 2 ml királyvizet adtunk, majd 65 °C-os vízfürdőbe helyeztük 24 órára. Ezt követően 50 ml-re felhígítottuk MQ vízzel, így alkalmassá vált a spektroszkópiás vizsgálatra. A méréseket a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken Jobin-Yvon 24 típusú szekvenciális ICP-AES készülékkel végezték.

6.5 NMR spektroszkópia

A szililhidrilezett minták szilárd fázisú NMR jellemzésére felvett spektrumok a Szerves Kémiai Tanszék NMR laboratóriumában készültek. A méréseket egy Bruker AM500 NMR spektrométerrel, szobahőmérsékleten, 4 mm átmérőjű ZrO₂ mintatartó használatával, 5 KHz-es forgatási frekvenciával, 11,7 T mágneses térben, ¹³C esetében 125,7 MHz-es, ²⁹Si esetében 99,3 MHz-es rádiófrekvenciás gerjesztés alkalmazásával végezték el. A ²⁹Si CP-MAS vizsgálatok paraméterei a következők: ¹H 90° rezgés 4 μ s; kereszt-polarizációs kontaktidő 5 ms; ¹H lecsatolás 62,5 KHz-en 5 s-os ismétlésekkel, 403 ppm-es spektrumtartomány 0 ppm-re állítva. A ¹H jele 4,7 ppm-re való beállításával.

^{13}C 90° rezgés 4 μs ; kereszt-polarizációs kontaktidő 2 ms; ^{13}C lecsatolás 62,5 KHz-en 2 s-os ismétlésekkel, 300 ppm-es spektrumtartomány 0 ppm-re állítva. A ^{13}C jele 110 ppm-re történő beállításával.

6.6 H_2 -kemisorpció

A katalizátorok Pd diszperzitásának meghatározására – TEM felvételeken kívül – H_2 -kemisorpció méréseket végeztünk. A minták előkezelése a következők szerint történt: az ismert tömegű mintát először 13,3 KPa nyomású O_2 -ben tartották, 200°C-on, 30 percig, majd 300 °C-ra felmelegítve 50 ml min⁻¹ H_2 -áramban további 2 óráig. Evakuálás után szobahőmérsékletre hűtötték. A hidrogént a kemisorpció mérése során 5 lépésben, 300 Pa H_2 -nyomás eléréséig engedték rá a mintákra. A felvett fizisorpció és kemisorpció görbék különbségéből meghatározott hidrogén mennyiségéből számították ki a minták palládium diszperzitását. A méréseket a Szegedi Tudományegyetem Szilárdtest- és Radiokémiai Tanszékén végezték el.

6.7 Reakciótermékek azonosítására alkalmazott berendezések és módszerek

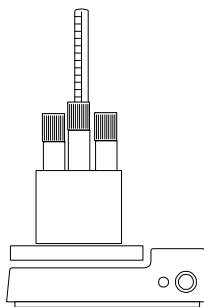
A reakcióelegyek analizálására egy HP 5890 típusú lángionizációs detektorral szerelt gázkromatográfot használtunk. Heck- és Suzuki-reakciók esetében HP-1 jelzésű, szelektív hidrogénezési folyamatok esetében pedig HP-5 jelzésű kapilláris kolonnákat alkalmaztunk.

A termékek azonosítására a minták GC, GC-MS (HP 5890 GC + HP 5970 tömegszelektív detektor) analíziseit, illetve az izolált termékek folyadék NMR vizsgálatait végeztük el. A reakciók során a konverziók meghatározására belső standardként (i) a Heck- és Suzuki-reakciókban deként és bifenilt; (ii) a szelektív hidrogénezési reakciókban dekánt használtunk.

7 Katalitikus reakciók

7.1 Heck-reakció

A katalitikus vizsgálatokat a következő módon végeztük. Egy 5 ml-es, vastag falú, csavarmentes teflon kupakkal lezárható üvegcsőbe bemértünk 0,33 mmol jódbenzolt, trietil-amint, metil-akrilátot, a halogenid komponensnek megfelelő mennyiségű katalizátort (0,3 mol %) és 20 μL dekánt (belső standard), majd hozzáadtunk 0,75 ml NMP-t. Ezután a csövet, annak lezárását követően beleállítottuk egy előzőleg 150 °C-ra (± 1 °C) felmelegített, fűthető mágneses keverőre helyezett furatokkal és hőmérővel ellátott alumíniumtömbbe (18. ábra). A reakcióidő lejártá után (1 óra) a jódbenzol konverzióját, a lehűtött reakcióelegyből vett minta gázkromatográfiás analízisével határoztuk meg.



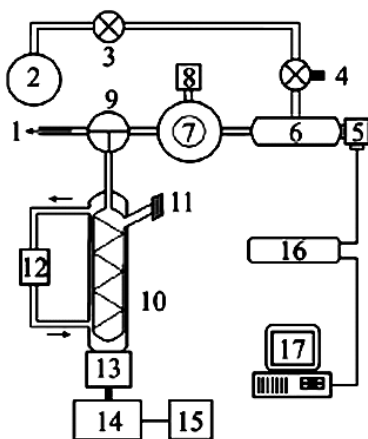
18. ábra Heck- és Suzuki–Miyaura-reakciók kivitelezésére használt kísérleti berendezés

7.2 Suzuki–Miyaura-kapcsolás

A katalitikus vizsgálatok kivitelezésére a Heck-reakcióban ismertetett eszközöket használtuk (18. ábra). Egy tipikus reakció: 0,75 ml DMF–H₂O (4:1) elegyhez 332,5 nmol jódbenzolt, 339 nmol (1,2 ekv.) fenilbórsavat, 399 nmol (1,2 ekv.) Cs₂CO₃-ot adtunk. A reakcióelegyet 100 °C-on, 4 óráig kevertük. A reakcióidő letelte után a lehűtött reakcióelegyet 3 x 2 ml éterrel extraháltuk, MgSO₄-tal szárítottuk, majd 20 µL dekán hozzáadása után gázkromatográfiás módszerrel meghatároztuk a jódbenzol átalakulásának mértékét.

7.3 Alkinek szelektív hidrogénezési reakciója

A szelektív hidrogénezési reakciók kivitelezésére a 19. ábrán látható automatizált hidrogénező berendezést használtuk.



19. ábra A szelektív hidrogénezési reakciókhoz használt kísérleti berendezés.

(1) vákuum-cső, (2) hidrogén palack, (3) kétállású szelep (4) szabályzó szelep, (5) nyomásátadó, (6) nagynyomású hidrogén tároló, (7) nyomásszabályzó, (8) nyomásmérő, (9) háromállású szelep, (10) reakcióedény, (11) szeptum, (12) termosztát, (13) gumiból készült rögzítő, (14) DC motor, (15) motor fordulatszám szabályzó, (16) nyomásátadó interface, (17) PC [209]

Egy tipikus kísérlet: 5 mg 1,39 %-os Pd-MCM katalizátort bemérünk egy termosztálható, egyik végén nyitott és szeptummal ellátott üveg reaktorba (10). A reaktort a fenti ábra szerint a mérő- és szabályzó rendszerhez csatlakoztatjuk, evakuáljuk, hidrogénnel öblítjük. Az evakuálást és öblítést még kétszer megismételjük, majd a katalizátort 25 °C-on, H₂ atmoszféra alatt (750,08 Torr; 1 Torr = 133,32 Pa) előhidrogénezzük (1 óra). Ezután evakuáljuk a reaktort, majd szeptumon keresztül hozzáadunk 1 ml toluolt. A hidrogénező edényt ismét feltöltjük H₂-nel és további 45 percig H₂ alatt tartjuk. Ismételt evakuálást követően a szuszpenzióhoz hozzáadunk 50 µl (195 mmol) but-3-in-1-ol-t és a hidrogént. A reakció lefutását a H₂ nyomás csökkenésének mérésével követjük. A reakció végén az elegy 10 µl-nyi részletét kb. 1 ml toluollal hígítjuk, majd GC-val analizáljuk.

8 A katalizátorok fizikai jellemzése

8.1 Szililhidrilezett szilikagél hordozós katalizátorok (Pd-SiO₂)

8.1.1 A katalizátorok fajlagos felülete

A heterogén katalizátorok egyik igen fontos és jellemző tulajdonsága a fajlagos felület. A katalizátorok előállítása során a fizikai (aprítás, hevítés stb.) és kémiai (savas/lúgos kezelés, felületi funkciós csoportok kialakítása stb.) manipulációk hatására megváltozhat a minta felülete, éppen ezért meghatároztuk mind a hidroszililezett, mind a palládiumtartalmú katalizátorok fajlagos felületeit.

Abban az esetben, amikor a katalizátorokat úgy készítettük el, hogy a prekursor hidroszilánokra a fém palládiumot PdCl₂ telített metanolos oldatból választottuk le, a felületi funkciós csoportoktól függően, különböző palládium tartalmú katalizátorokat kaptunk. A minták fém tartalma a 7. táblázatba látható.

Katalizátor típusa	Pd tartalom [m/m%]
Pd-SiO ₂	1,47
Pd-SiO ₂ Me	0,97
Pd-SiO ₂ Me ₂	1,28
Pd-SiO ₂ Ph	1,12
Pd-SiO ₂ Ph ₂	0,35

7. Táblázat PdCl₂ telített metanolos oldatából leválasztott katalizátorok Pd-tartalma

A mérési adatok nem mutatnak egyértelmű függést a palládium tartalom, és a felületi funkciós csoportok között. Ahhoz, hogy egyértelmű összefüggést tudjunk megállapítani a funkciós csoport–palládium tartalom relációban a felületi csoportok kvantitatív meghatározására lenne szükség, amely nem volt tárgya a kutatási témának.

Azért, hogy a katalizátorok aktivitását könnyebb összehasonlíthatók legyenek mindegyik típusból 0,3 $\text{m/m}\%$ Pd tartalmú katalizátorokat állítottunk elő. A továbbiakban ezeknek a mintáknak a fizikai jellemzését végeztük el teljes körűen. A mérési adatokat a 8. táblázatban láthatóak.

Hidroszililezett minták		0,3 % Pd-tartalmú katalizátorok	
Felhasznált klórszilán	BET-felület $[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	Katalizátor	BET-felület $[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$
Cl_3SiH	390	Pd-SiO_2	419
Cl_2MeSiH	416	$\text{Pd-SiO}_2\text{Me}$	430
ClMe_2SiH	398	$\text{Pd-SiO}_2\text{Me}_2$	451
Cl_2PhSiH	417	$\text{Pd-SiO}_2\text{Ph}$	371
ClPh_2SiH	379	$\text{Pd-SiO}_2\text{Ph}_2$	430

8. Táblázat Hidroszililezett és Pd-tartalmú minták fajlagos felületei.

A kiindulási szilikagél fajlagos felülete: $455 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

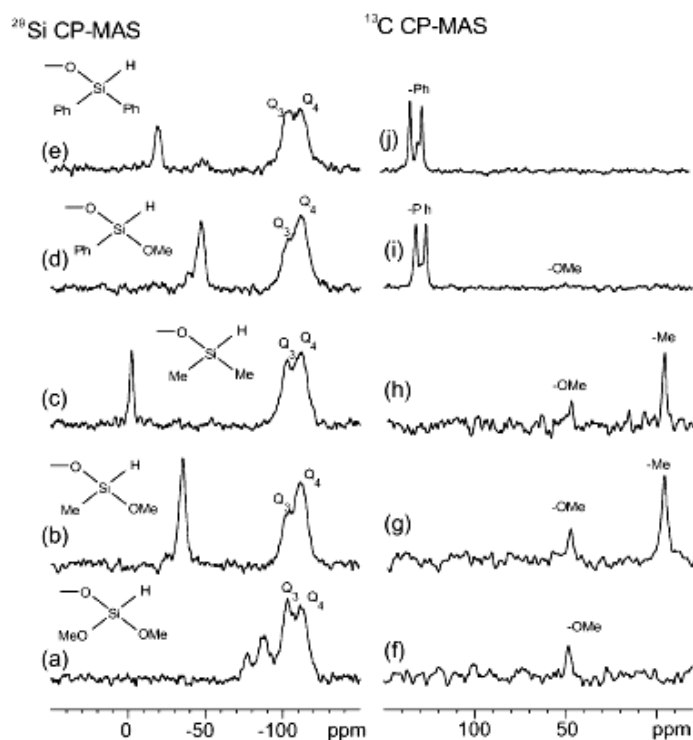
A táblázat adatait megvizsgálva azt tapasztaljuk, hogy szililezési reakció következtében csökken a prekursor hordozó felülete. A felület megváltozása azonos tendenciát mutat: dimetil-, illetve difenilcsoport megléte esetében kisebb a mért fajlagos felület nagysága, szemben a diklórmetil-, illetve diklórfenil-reagensekkel felületmódosított minták felületeivel, amelyeknél a mért értékek megegyeznek. Ugyanakkor, mindközül a triklórszilánnal kezelt minta fajlagos felülete a legkisebb.

A palládiumtartalmú katalizátorok vizsgálatakor azt tapasztaljuk, hogy a fenilklórszilán felületmódosított minta felülete tovább csökken. Ezzel szemben a többi négy katalizátor fajlagos felülete növekedik a palládium leválasztása következtében, azonban egyik esetben sem haladja meg a kiindulási szilikagél fajlagos felületét.

8.1.2 ^{29}Si -CP-MAS és ^{13}C CP-MAS NMR spektroszkópia

A szilikagél felületén, klórszilánokkal, majd metanollal reagáltatva, O–Si–R (R = metil, fenil, metoxi) és O–Si–H funkciós csoportok alakulnak ki. A szilikagél felületének minőségi változása megjelenik a mintákról készített keresztpolarizációs szilárd NMR spektrumokban is,

ezáltal mindegyik mintára jellemző rezonancia-spektrumot kapunk [210,211]. A 20. ábrán az öt különböző klórszilánnal szililhidrilezett katalizátor-hordozóról készült CP-MAS rezonancia-spektrumokat láthatjuk.



20. ábra Klórszilánokkal felületmódosított mintákról készült szilárd ^{29}Si CP-MAS és ^{13}C CP-MAS NMR spektrumok

Triklórszilán alkalmazásakor a szilikagél felületén csak metoxi ($-\text{O}-\text{CH}_3$) szerves funkciós csoport alakulhat ki. Ebben az esetben a kiindulási szilikagél ^{29}Si CP-MAS rezonancia-spektrumához hasonlóan -111,7 ppm és -102,9 ppm értékeknél megjelennek a Q_3 és Q_4 SiO_4 tetraéderekhez tartozó rezonanciák, azonban Q_3 intenzitása kisebb. Ugyanakkor a Q_2 -vel jelzett jellemző rezonancia eltűnik a metoxicsoportokat tartalmazó minta spektrumából (20. ábra, a). A -88,4 ppm és -77,1 ppm értékeknél a T^2 és T^3 SiO_3 három illetve 4 sziloxán-hídhoz tartozó rezonanciák jelennek meg. A metoxicsoport meglétét a ^{13}C CP-MAS spektroszkópia is jól mutatja (20. ábra, f), ennek megfelelően a rezonancia-spektrumban 48,3 ppm értéknél jelenik meg a szilíciumhoz kapcsolódó metoxicsoport rezonanciajele.

Diklórmetilszilán esetében a szilícium spektrumban (20. ábra, b) a $\text{Si}-\text{Me}$ csoporthoz tartozó rezonancia -35,3 ppm-nél jelenik meg és a Q_3 intenzitása tovább csökken. A szén-spektrumban (20. ábra, g) -2,1 ppm-nél található a metilcsoport jele. A dimetilklórszilán esetében

az újabb metilcsoport nem okoz változást a szénspektrumban (20. ábra, h), míg a szilíciumspektrumban Si-(CH₃)₂ csoportok jelennek meg -2,2 ppm-nél (20. ábra, c), továbbá a Q₃/Q₄ relatív aránya megnő.

A fenildiklórszilán és difenilklórszilánnal módosított felületen a fenilcsoportok hatására a SiH(C₆H₅)(OCH₃) csoport -47,1 ppm-nél rezonál (20. ábra, d.), míg a SiH(C₆H₅)₂ kémiai eltolódása -18,7 ppm-nél található (20. ábra, e). Az előbbinél a Q₃ intenzitása csökken, míg az utóbbi esetben a Q₃/Q₄ aránya közel azonos. A fenilcsoport megléte a szilika felületén három jel megjelenését okozza a szén-spektrumban 127,1, 129,7 és 132,5 ppm-nél, míg a Si-OCH₃ csoportok jelének intenzitása minimálisra csökken (20. ábra, i és j). Két fenilcsoport esetében eltűnik a metoxicsoport jele.

8.1.3 Palládium diszperzitás és morfológia (H₂-kemisorpció és TEM vizsgálatok)

A szililhidrid funkciós csoporttal, palládium-klorid metanolos oldatból a szilikagél felületére leválasztott Pd-részecskék diszperzítésének mértékéről H₂-kemisorpció vizsgálatok elvégzésével kaphatunk információt. A vizsgálatok során a palládium diszperzitása 0,04–0,05-nek adódott, ami alacsony diszperzitást jelent.

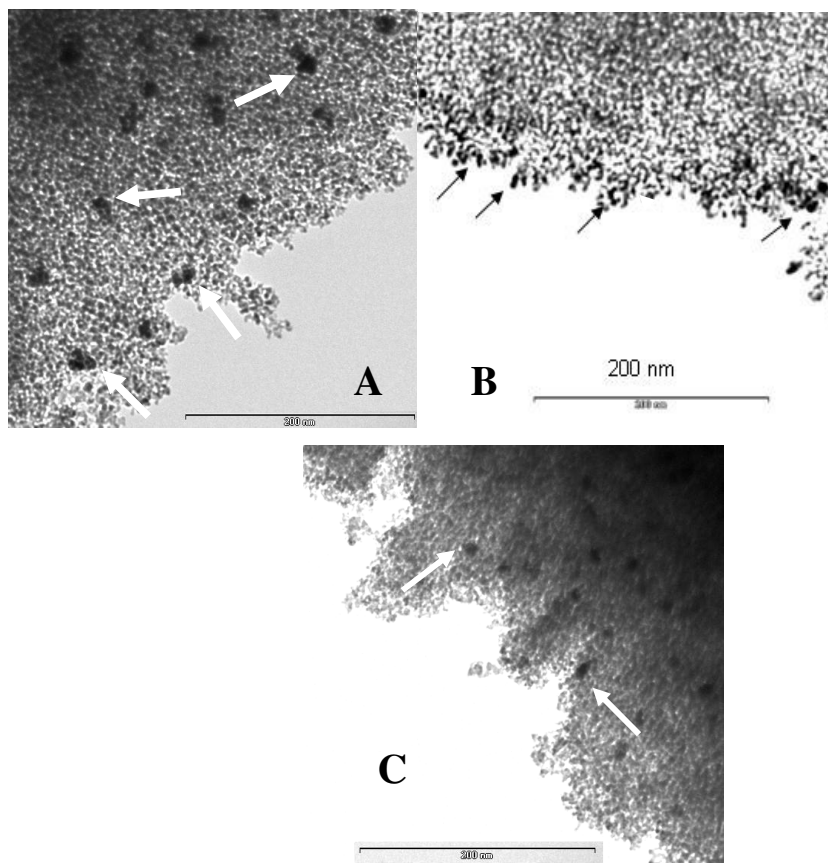
A katalizátorok elektromikroszkópos (TEM) vizsgálatával a hordozó felületén elhelyezkedő részecskék morfológiájáról kaphatunk értékes információt. A mérési adatokat a 9. táblázatban foglaltuk össze.

Katalizátor típusa	Részecskeméret [nm]
Pd-SiO ₂	9–11
Pd-SiO ₂ Me	12–15
Pd-SiO ₂ Me ₂	21–24
Pd-SiO ₂ Ph	12–15
Pd-SiO ₂ Ph ₂	9–13

9. Táblázat A 0,3 % Pd-tartalmú katalizátorok palládium részecskeméret eloszlása

A táblázat adatait megnézve azt láthatjuk, hogy a részecskeméret eloszlás függ a felületi szerves funkciók minőségétől és számától. A dimetilklórszilánnal kezelt minta esetében a legnagyobbak a részecskék. A monometil- és monofenilcsoportokat tartalmazó katalizátorokon azonos méretű részecskék alakulnak ki. Ugyanezt tapasztaljuk a triklórszilánnal és a fenilklórszilánnal kezelt mintáknál is: közel azonos a részecskék mérete.

A Pd-SiO₂Ph mintáról készült TEM felvétel az 21. ábrán látható (a felvételek 64,000 szeres nagyítással készültek).



21. ábra A Pd-SiO₂ mintákról készült TEM felvételek.

A – Pd-SiO₂ (1,47 %), B – Pd-SiO₂ (0,3 %), C – Pd-SiO₂Ph (1,12 %)

A képeken azt is látható, hogy a telített PdCl₂-oldatból leválasztott Pd-részecskék nagyobbak, mint az ugyanahhoz a katalizátor típusához tartozó, de híg oldatból történő leválasztás esetén.

8.2 Nátrium-tetrahidrido-borátos redukcióval készített minták (Pd-B/MCM és Pd-B/SBA)

8.2.1 Nitrogénadszorpció vizsgálatok

A katalizátorok fajlagos felületei drasztikusan csökkennek a prekursorként használt vázak fajlagos felületeihez képest. A drámai változás a szerkezetben, legnagyobb mértékben a Pd-B/MCM katalizátor esetében következett be, amelynek eredményeként igen kicsi (52 m²/g) felületű mintát kaptunk. E változás okát a röntgendiffraktogram vizsgálatával (24. ábra) könnyen

megmagyarázhatjuk: a kiindulási, nagy fajlagos felületet biztosító strukturált SiO₂-szerkezet a borohidrides redukció, illetve a képződő, nagy méretű palládium részecskék hatására összeomlik.

Katalizátor	ICP-AES	N ₂ -adszorpció	
	Pd tartalom [^m / _m %]	BET-felület [m ² /g]	BJH pórus- átmérő [nm]
MCM-41-váz	-	1239	2,39
Pd-B/MCM	8,64	52	3,77
SBA-15-váz	-	683	6,80
Pd-B/SBA	7,12	362	7,24

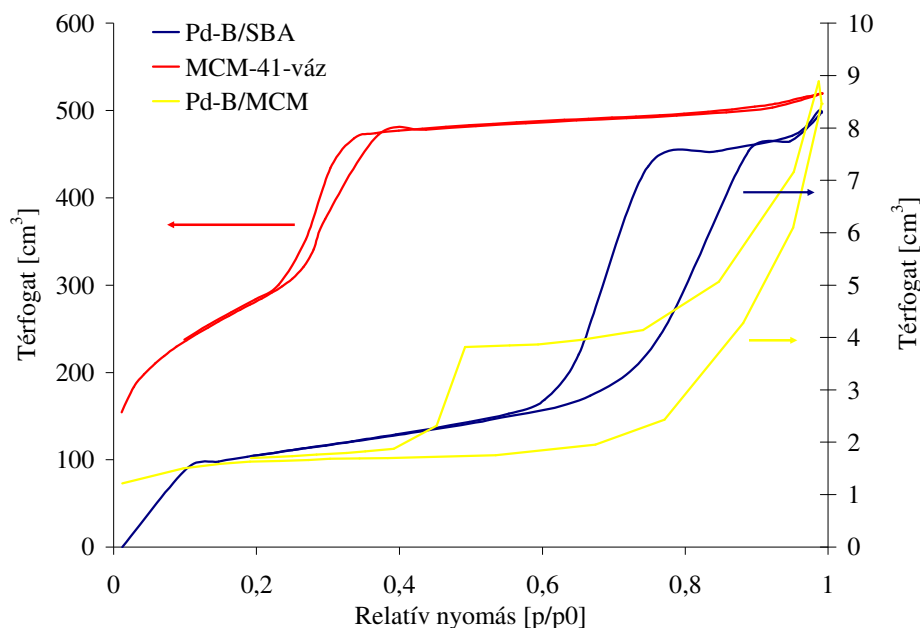
Katalizátor	Röntgendiffraktometria (XRD)			
	Cellaállandó [nm] ^a	d ₁₀₀ [2θ]	d ₁₁₀ [2θ]	d ₂₀₀ [2θ]
MCM-41-váz	3,76	2,4	4,0	4,7
Pd-B/MCM	-	-	-	-
SBA-15-váz	5,62	1,6	1,8	2,4
Pd-B/SBA	5,89	1,5	1,7	2,0

10. Táblázat A katalizátorok fizikai tulajdonságai.

a – A cellaállandókat a Bragg-egyenlet alapján a d₁₀₀-hez tartozó szóródási szögek alapján számítottuk

Bár a fajlagos felület csökkenésének mértéke a Pd-B/SBA esetén is közel 50 %-os, azonban az SBA-váz, amely eleve nagyobb pórusátmérővel rendelkezik, rugalmasabban alkalmazkodott a növekedő Pd-részecskékhez. Ezt a mintáról felvett XRD spektrum is alátámasztja: a d₁₀₀ kristálytani lapokról történő Bragg-reflexió kisebb 2θ szög felé (2,4-ről 2,0-re) tolódik el, ami a bázislap-távolság, így a pórusátmérők növekedését mutatja.

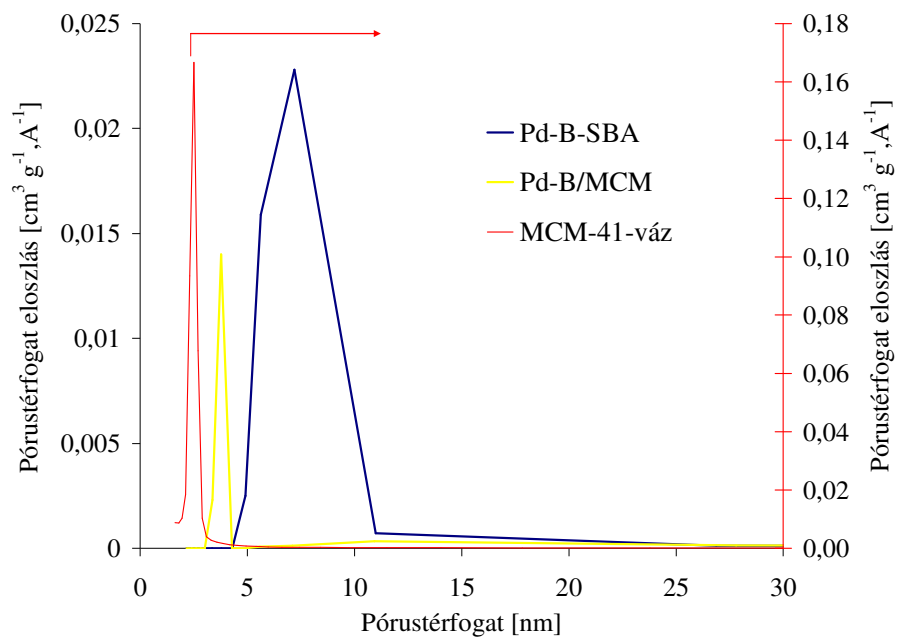
Mezopórusos, strukturált szerkezettel rendelkező anyagok adszorpciós és deszorpciós izotermáinak felvételével azok rendezettségének fokáról, pórustérfogat méretéről, eloszlásáról és alakjáról kapunk információt. A hordozókról és a palládiumtartalmú mintákról készült izotermák és pórustérfogat eloszlás diagramjait a 22. és 23. ábrán láthatjuk.



22. ábra Az MCM-41-váz, a Pd-B/SBA és Pd-B/MCM katalizátorok adszorpciós–deszorpciós izotermái

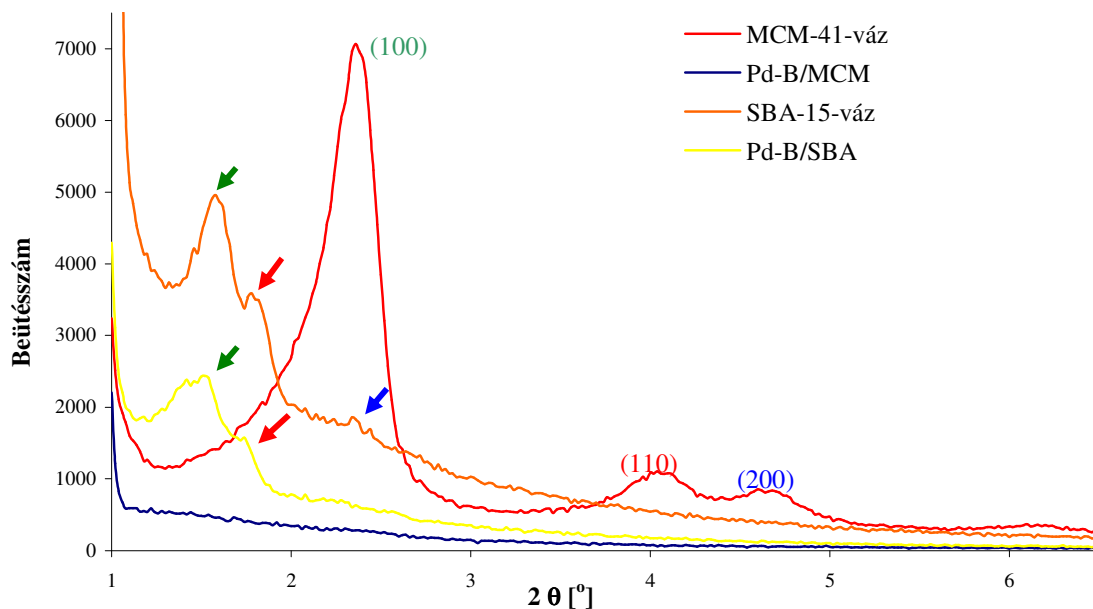
Az MCM-41 struktúrájú SiO_2 -szerkezetek adszorpciós–deszorpciós izotermáinak hiszterézishurkai között kicsi különbség van [212,213,214]. Az izotermák IV-es típusúak és a hiszterézishurok kialakulásának oka az, hogy az erősen görbült felületekről a párolgás sebessége kisebb, mint a gőzök kondenzálódásának a sebessége. Továbbá a hurok alakja A típusú, amely nyitott végű hengeres pórusokra jellemző (22. ábra, MCM-41-váz). A borohidrides redukció hatására kialakuló új szerkezet izotermája még mindig IV-es típusú, azonban a kezelés hatására az izoterma karakterisztikája megváltozott: B típusú, azaz a pórusok alakjai most már nem hengerek, hanem hasított alakú kapillárisok. Ugyanakkor a pórustérfogat is növekedett a prekursor MCM-41-váz 2,39 nm-es értékéről 3,77 nm-re (23. ábra).

A Pd-B/SBA-katalizátor ugyancsak IV/A típusú izotermával rendelkezik, azonban az adszorpciós és deszorpciós ágak jelentékeny mértékű eltérése azt mutatja, hogy a hengeres pórusok főcsatornáikhoz szabálytalanul mikro- és mezopórusos csövek kapcsolódnak [215]. A palládium leválasztása, hasonlóan az Pd-B/MCM estéhez, pórustérfogat növekedést okoz, 6,80 nm-ről 7,24 nm-re. Továbbá mindkét katalizátor adszorpciós kapacitása közel hatodára csökkent a módosítások hatására.



23. ábra Az MCM-41-váz, a Pd-B/SBA és Pd-B/MCM katalizátorok pórustérfogat eloszlás diagramjai

8.2.2 Röntgen-diffrakciós vizsgálatok (XRD)



24. ábra Az SBA-15 és MCM-41-váz, ill. a Pd-B/SBA és Pd-B/MCM minták XRD spektrumai

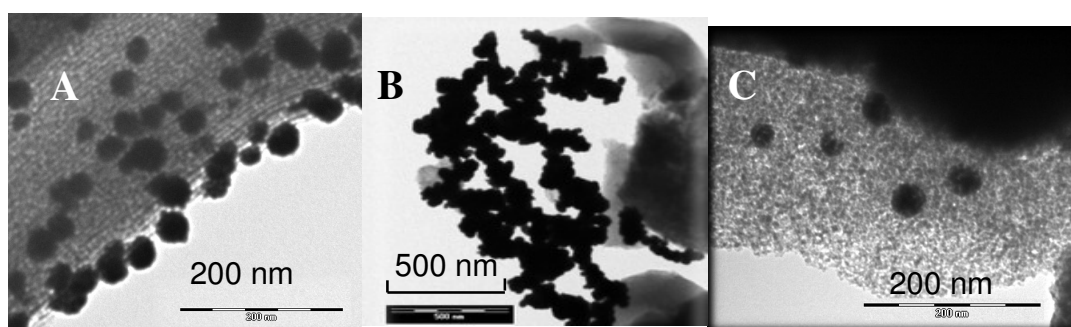
Kisszögű por röntgendiffrakciós vizsgálatokkal meghatározhatjuk az analizált minta strukturáltságának mértékét, rendezett szerkezet esetén annak szimmetriáját és a bázislap-távolságokat. A 24. ábrán a Pd-B/SBA és Pd-B/MCM katalizátorokról készült diffraktogramokat láthatjuk.

Megvizsgálva a fenti ábrát azt láthatjuk, hogy a prekuzorként használt MCM-41 víz diffrakciós spektrumában található Bragg-szóródási szögek alapján ($2,4^\circ$, $4,0^\circ$ és $4,7^\circ$, amelyek rendre d_{100} , d_{110} és d_{200} kristálytani lapoknak felelnek meg) a szerkezet hexagonális szimmetriájú. A szóródási szögek intenzitása alapján a minta kristályossági foka nagy, de nem atomi szinten [216]. A palládium bevitele hatására azonban a minta elveszíti szabályos szerkezetét. Ezzel szemben az SBA szerkezetű Pd-tartalmú minta csökkent mértékben, de megőrzi strukturált szerkezetét.

8.2.3 Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat (TEM)

A hordozók felületén és a hordozóban rögzített fém-részecskék morfológiai elemzését TEM felvételek készítésével végeztük el.

A képeken 9–50 nm tartományba eső Pd-részecskéket és nagyobb Pd-klasztereket is megfigyelhetünk. Találunk szabályos, hatszögletű Pd-részecskéket és amorf fémtömböket is. A nátrium-tetrahidrido-borátos redukció során a kisebb és szabályosabb részecskék mellett nagyobb klaszterek is kialakulnak a hordozó felületén (25. ábra). A felvételek azt mutatják, hogy a palládium leválasztási módszerrel változatos méretű részecskék jönnek létre, szemben a Pd-SiO₂ típusú mintákkal, ahol igen szűk mérettartományban képződnek a Pd-részecskék.



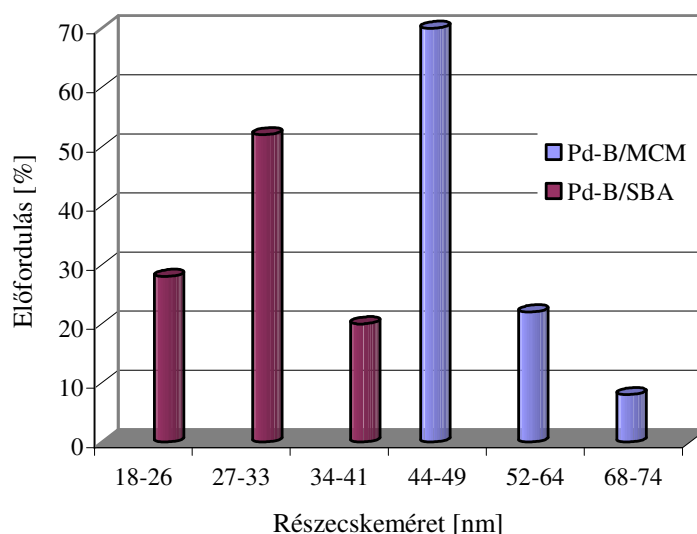
25. ábra Transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek.

A – Pd-B/SBA; B– Pd-B/SBA palládium-klaszterek; C– Pd-B/MCM

A képeket megfigyelve azt is észrevehetjük, hogy az Pd-B/SBA katalizátor felvételén (25. ábra, A) jól látszanak az egymás mellett futó csövecskék, míg a Pd-B/MCM esetében (25. ábra,

C) strukturálatlan, amorf szilikagélre jellemző elektronmikroszkópos felvételt látunk. A részecskeméret eloszlás hisztogramot a 26. ábra mutatja.

A keletkezett részecskék a Pd-B/SBA-katalizátor esetében 18–41 nm mérettartományba esnek, közel 52 % pedig 27–33 nm-es. A Pd-B/MCM katalizátor szintézisekor nagyobb, 44–74 nm nagyságú Pd részecskék keletkeznek a borohidrides redukció során és a részecskék jelentékeny része (70 %-a) 44–49 nm közé esik.



26. ábra A Pd-B/MCM- és Pd-B/SBA-katalizátorok részecskeméret eloszlás diagramja

8.3 A Pd-MCM minták jellemzése

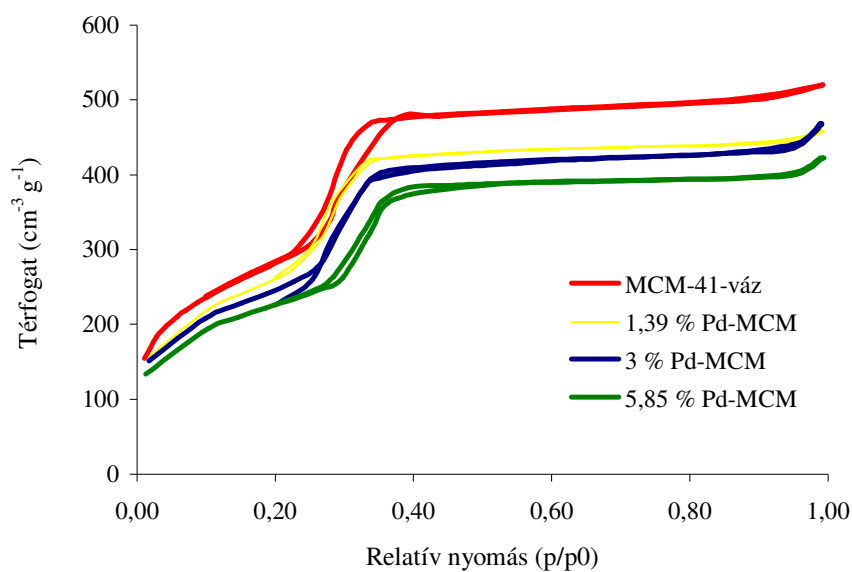
A katalizátorok fizikai tulajdonságait az 11. táblázatban foglaltuk össze.

A 27. ábrán látható izotermák IV-es típusúak. Az alacsonyabb relatív nyomás tartományban közel lineáris szakaszt egy lépcső követi ($p/p_0 = 0,2-0,44$), amelyet a minta mezopórusaiban bekövetkező nitrogén kapilláriskondenzációja okozza [217]. Mind a három izoterma esetében a deszorpciós ág kicsiny eltéréssel követi az adszorpciós szakasz ágát, amely a szűk póruseloszlású mezopórusos rendszerekre jellemző [218]. Az 5,85 %-os Pd-MCM esetében az adszorpciós és deszorpciós ágak magasabb relatív nyomások felé történő eltolódása az átlagos pórusátmérő növekedését jelzi. Ugyanakkor mindegyik katalizátor esetében a nagyobb p/p_0 tartományban megjelenő lineáris szakasz (plató) azt mutatja, hogy nincs jelen másodlagos mezopórus [219]. Továbbá a palládium tartalom növekedésével csökken a minták adszorpciós kapacitása.

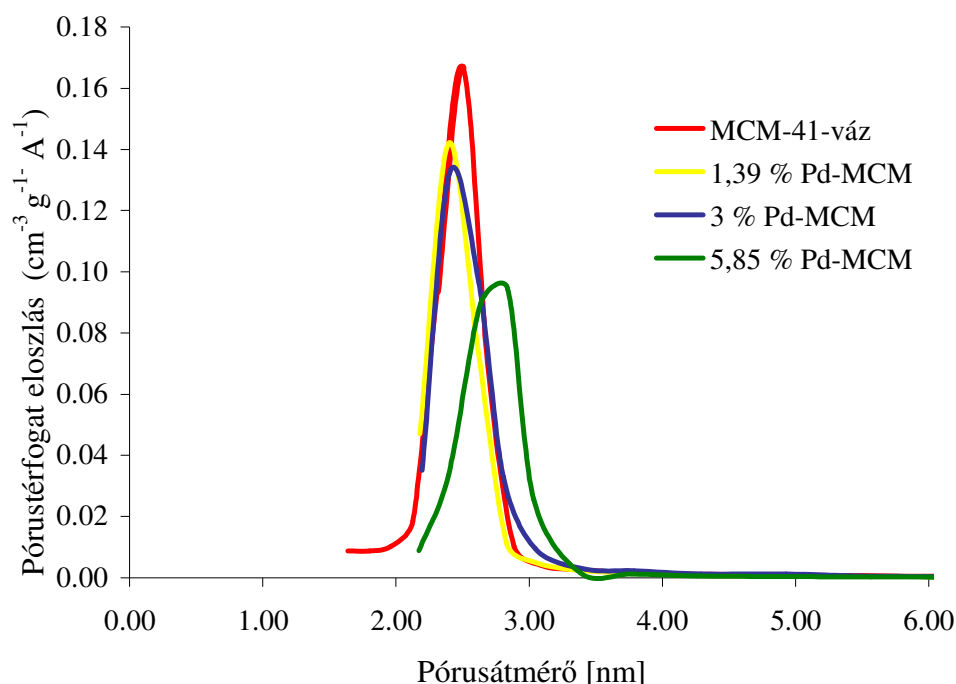
Katalizátor	ICP-AES	H ₂ -kemiszorpció	BET	
	Pd tartalom [m/m%]	Diszperzitás [%]	BET-felület [m ² g ⁻¹]	BJH pórus- átmérő [nm]
MCM-41-váz	-	-	1239	2,39
Pd-MCM-41	1,39	8,2	1099	2,38
	3,0	5,7	979	2,39
	5,85	13,6	806	2,83

Katalizátor	Röntgendiffraktometria (XRD)			
	Bázislap- távolság [nm]	d ₁₀₀ [2 θ]	d ₁₁₀ [2 θ]	d ₂₀₀ [2 θ]
MCM-41-váz	3,76	2,4	4,0	4,7
1,39 % Pd-MCM	3,60	2,5	4,2	4,9
3 % Pd-MCM	3,76	2,4	4,1	-
5,85 % Pd-MCM	4,63	2	-	-

11. Táblázat A Pd-MCM-katalizátorok fizikai tulajdonságai



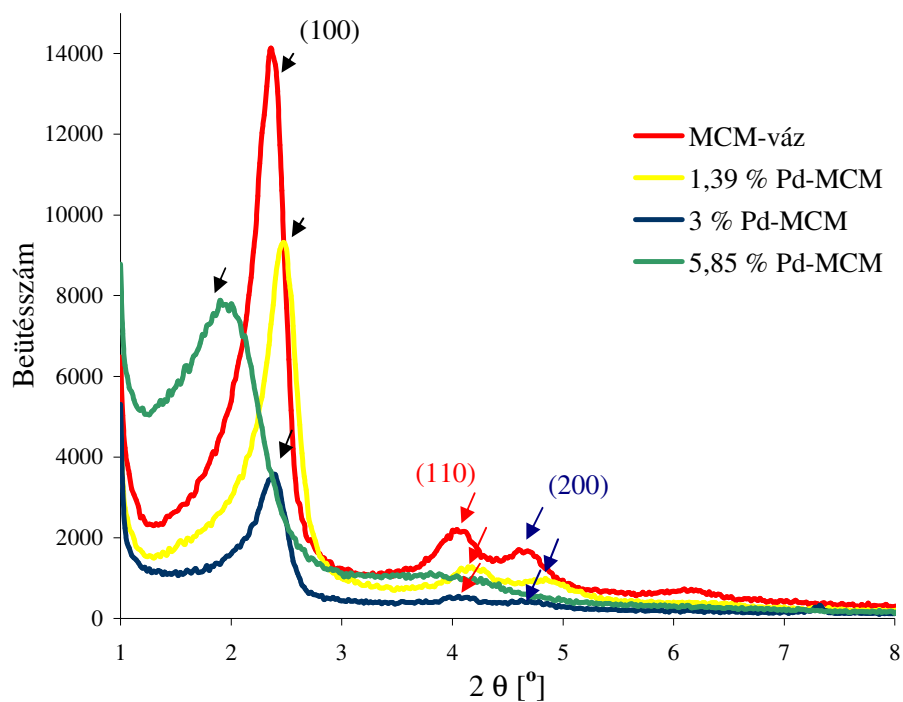
27. ábra A Pd-MCM minták N₂-adszorpciós izotermái



28. ábra A Pd-MCM minták póruseloszlás diagramja

A póruseloszlás diagramok azt mutatják, hogy az 1,39 % és a 3 %-os palládiumtartalmú minták pórusátmérői közel azonosak (2,38 nm és 2,39 nm), csak az 5,85 % Pd-tartalmú minta esetében növekedik meg ez az érték 2,83 nm-re (28. ábra). Vagyis a palládium részecskék növekedése csak az 5,85 % minta esetében okoz változást a szerkezet pórusátmérőiben, amelyet a póruseloszlás diagram is mutat.

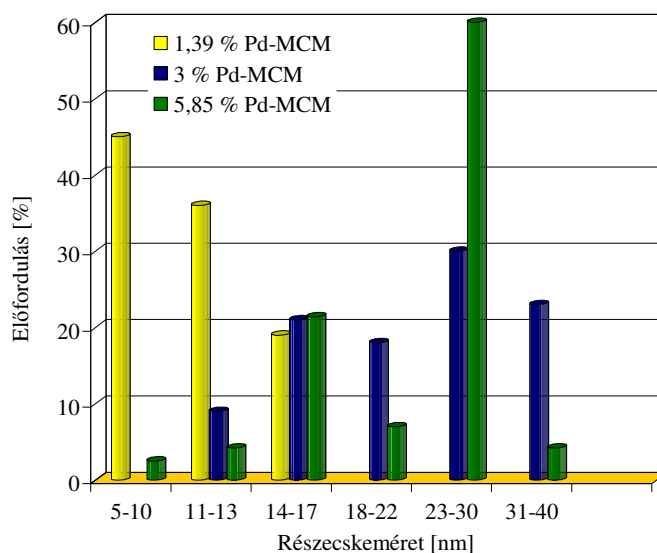
A röntgendiffrakciós spektrum igazolja az MCM-41 szerkezetre jellemző hexagonális struktúrát (29. ábra). Ugyanakkor azt is mutatja, hogy a Pd tartalom növekedtével csökken a vázak strukturáltságának mértéke, amelyet a d_{110} és d_{200} bázislapokhoz tartozó Bragg-reflexiók intenzitásainak csökkenése illetve az 5,85 % Pd-MCM minta esetében a d_{200} reflexió eltűnése jelez. Ugyanakkor csak a 5,85 % Pd-MCM katalizátor esetében tapasztaljuk, hogy d_{110} -hoz tartozó reflexió helye kisebb 2θ szög felé tolódik el, amely a bázislap-távolság növekedését mutatja. A másik két minta esetében a Pd jelenléte nem okoz változást a bázislapok távolságában.



29. ábra A Pd-MCM-katalizátorok röntgendiffraktogramjai

8.3.1 Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat (TEM), diszperzitás meghatározása

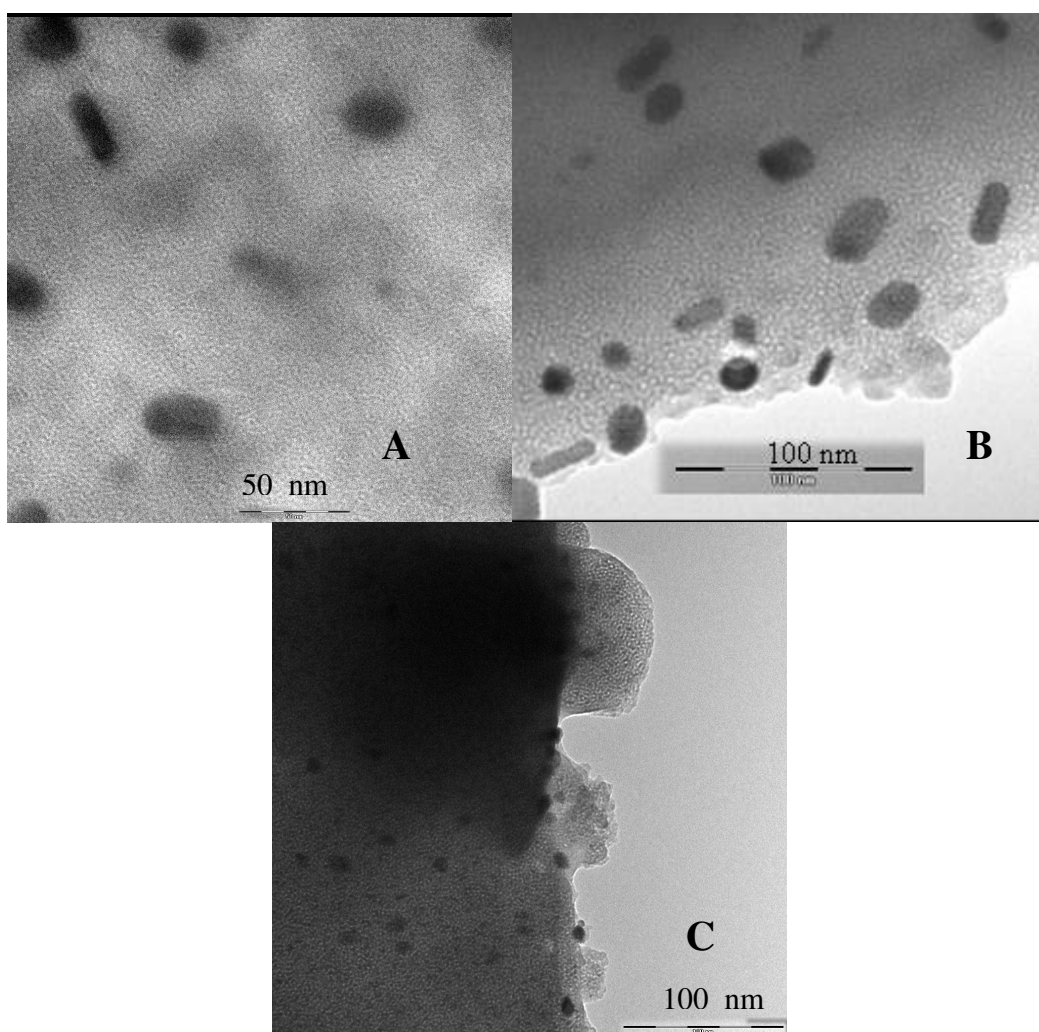
A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alapján meghatározott részecskeméret eloszlások hisztogramját a 30. ábra mutatja.



30. ábra A Pd-MCM minták Pd-részecskeméret eloszlása

A mintákban előforduló palládium részecskék mérete a palládium tartalommal növekedik. Az 1,39 %-os minta esetében kisebb részecskék képződnek. A 3 %-os és az 5,85 %-os katalizátorok esetében nagyobb részecskék keletkeznek, de az utóbbi esetében a részecskék közel 60 %-a 23–30 nm-es tartományba esik, míg a 3 %-os mintában a részecskék szélesebb mérettartományban helyezkednek el. Azaz az eljárás kontrollált méretű részecskék előállítására nem alkalmas. Ugyanakkor a H_2 -kemiszorpció vizsgálatok azt mutatják, hogy az 5,85 %-os minta rendelkezik a legnagyobb diszperzitás fokkal, a 3 %-os minta a legkisebbel, az 1,39 %-os pedig a kettő közötti értékkel rendelkezik (11. Táblázat).

A katalizátorokról készült TEM képek a 31. ábrán láthatók.



31. ábra A Pd-MCM mintákról készült TEM felvételek.
A – 1,39 % Pd-MCM; B – 3 % Pd-MCM; C – 5,85 % Pd-MCM

A katalizátorok TEM felvételein látható, hogy a szintézis során változatos méretű és alakú, szabályos hatszöges, rúd és kerek formájú Pd-részecskék alakulnak ki.

8.4 A Pd-montm minták jellemzése

Az ioncserével készített Pd-montm1 katalizátor Pd-tartalma 2,16 %-os (a montmorillonit ioncserélő kapacitásának 25 %-a), míg az interkalálással készült Pd-montm2 1,29 % palládium tartalommal rendelkezik (az ioncsere-kapacitás 38 %-a).

9 Katalitikus vizsgálatok

A katalitikus vizsgálatokat nem csak az általunk előállított katalizátorokkal, hanem kereskedelmi forgalomban kapható Pd-katalizátorokkal (Pd/Al₂O₃, Pd-ENCAT, Pd/C) is elvégeztük azért, hogy megfelelő képet kapjunk mintáink minőségéről, használhatóságáról.

9.1 Suzuki–Miyaura-kapcsolás [S1]

A általunk szintetizált katalizátor típusok közül egyet-egyet választottunk a katalitikus vizsgálatokra. Így a tesztekben a Pd-B/SBA, Pd-B/MCM, a Pd-MCM családból az 1,39 %-os mintát, a Pd-SiO₂ típusból pedig a Pd-SiO₂Ph mintát használtuk, a kereskedelmi forgalomban kapható Pd-katalizátorok közül pedig a Pd-ENCAT mintát választottuk.

A Suzuki-kapcsolást számos tényező befolyásolja. Így az oldószer, a bázis és az adalékanyagok megváltoztatása adott reagens pár–katalizátorrendszer esetében szembetűnő változást okozhat a reakció lefutásában.

A 12. táblázat a katalizátorok különböző oldószer-rendszerekben mutatott aktivitását foglalja össze a jódbenzol–fenilbórsav reakcióban.

Katalizátor	Oldószer				
	DMF	DMF:H ₂ O (4:1)	THF	THF:H ₂ O (4:1)	Toluol
1,39 % Pd-MCM	23	51	34	1	8
Pd-B/MCM	7	56	56	10	34
Pd-B/SBA	n.a.	44	31	n.a.	2
Pd-SiO ₂ Ph	40	52	32	n.a.	n.a.
Pd-ENCAT	48	36	29	10	n.a.

12. Táblázat Oldószer hatás vizsgálata a jódbenzol–fenilbórsav Suzuki-reakciójában.

Körülmények: bázis: Et₃N, 100 °C, 2 h, szelektivitás: 100 %

A kísérletek alapján a legjobb reakcióközegnek a DMF : H₂O = 4 : 1 elegy bizonyult, ezért a további vizsgálatokat ebben a médiumban és 4 órára növelt reakcióidő mellett végeztük el.

A 13. táblázat adatai változatos képet adnak a katalizátorok aktivitásáról. Általános tendenciaként megállapítható, hogy a két katalizátor közül a Pd-B/MCM minta aktívabb a Pd-SiO₂Ph katalizátorral szemben. Az aromás halogenidek közül – ahogy az várható volt – a kapcsolási reakció szempontjából erősen aktivált (lásd irodalmi összefoglalás 2.2.2.1 pont) 4-nitro-brómbenzol, a bórsavak közül pedig a 4-Ac-C₆H₄B(OH)₂ bizonyult a reaktívabbnak.

Katalizátor	Bórsav	Konverzió [%]		
		4-jódanizol	4-bróm-acetofenon	4-bróm-nitrobenzol
Pd-B/MCM	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	39	23	24
	4-Ac-C ₆ H ₄ B(OH) ₂	73	67	63
	4-I-C ₆ H ₄ B(OH) ₂	48	53	77
Pd-SiO ₂ Ph	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	60	35	82
	4-Ac-C ₆ H ₄ B(OH) ₂	66	57	91
	4-I-C ₆ H ₄ B(OH) ₂	55	44	70

13. Táblázat A katalizátorok aktivitása különböző arilhalogenidek és bórsavak Suzuki-reakciójában.

Körülmények: bázis: Et₃N, 100 °C, 4 h, szelektivitás: 100 %

Korábban említettük, hogy a keresztkapcsolási reakciókat nagymértékben befolyásolják a reakció körülmények. A munkánk során a kísérleteket igyekeztünk kiterjeszteni a kevésbé reaktív, de sokszor olcsóbb arilhalogenidekre (dezaktivált gyűrűrendszerek, aromás bróm- és klórvegyületek). Brómbenzol esetében igen hosszú reakcióidő (16 óra) és a bázis megváltoztatása (Cs₂CO₃-ra) kellett ahhoz, hogy megfelelő mértékű konverzió valósulhasson meg (14. táblázat).

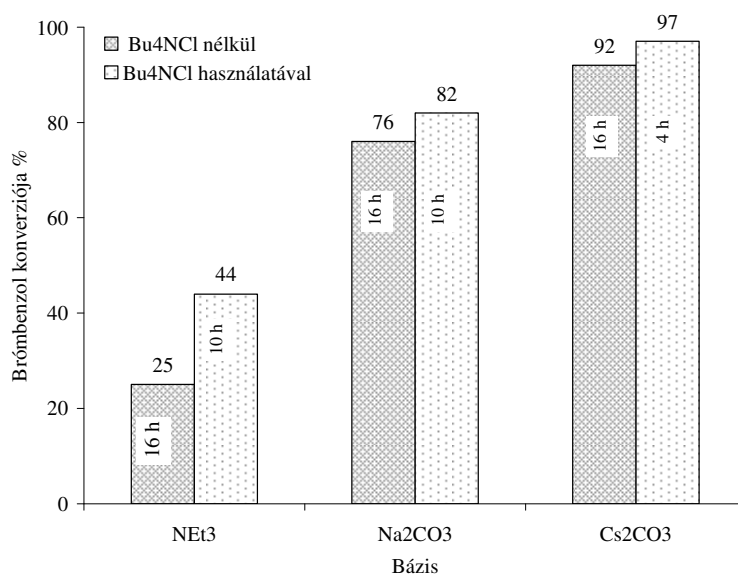
Katalizátor	Konverzió [%]
1,39 % Pd-MCM	92
Pd-B/MCM	75
Pd-B/SBA	44
Pd-SiO ₂ Ph	89
Pd-ENCAT	92

14. Táblázat A katalizátorok aktivitása a brómbenzol–fenilbórsav kapcsolási reakciójában.

Körülmények: bázis: Cs₂CO₃, 100 °C, 16 h, szelektivitás: 100 %

A bázis megváltoztatásával és Bu₄NCl alkalmazásával érdekes eredményeket kapunk (32. ábra). Amikor a brómbenzol–fenilbórsav kapcsolási reakciójában bázisként Et₃N-t használunk, a

reakció lassú. Amint szervesetlen bázisokra váltunk, azonos reakcióidő mellett már gyorsabb reakció váltható ki és a legjobb bázisnak a Cs_2CO_3 bizonyult. Ezen kívül Bu_4NCl hozzáadásával tovább növelhető a folyamat sebessége, sőt Cs_2CO_3 esetében a 4 órás reakció alatt közel 100 %-os átalakulás érhető el. A bázis és az adalékanyag szerepe kettős ebben a reakcióban. A szervesetlen bázis meggátolja az inaktív Pd-klaszterek képződést, a Bu_4NCl -nak pedig az aggregáció gátlása mellett még a fázistranszferben, illetve a HPdX elbontásában is jelentős szerepe van [223].



32. ábra Különböző bázisok és Bu_4NCl hatása brómbenzol konverziójára.

Körülmények: 1,39 % Pd-MCM, DMF– H_2O (4:1), 100 °C

A brómbenzol átalakításában hatékonyan működő 1,39 %-os Pd-MCM-katalizátor esetében vizsgáltuk még a redukatív előkezelés hatását, illetve teszteltük, hogy a Heck reakcióban hatékony NMP (*N*-metil-2-pirrolidon) oldószer alkalmas médium-e a Suzuki-reakcióban is (15. táblázat).

Katalizátor	Oldószer	Konverzió [%]	
		-	Bu_4NCl
1,39 % Pd-MCM	DMF– H_2O (4:1)	9	52
Redukált 1,39 % Pd-MCM ^a		34	100
1,39 % Pd-MCM	NMP	47	80
Redukált 1,39 % Pd-MCM ^a		68	54

15. Táblázat Az oldószer és Bu_4NCl hatása brómbenzol konverziójára.

Körülmények: 100 °C, 4 h, Cs_2CO_3 ; ^a – előkezelés: 150 °C, 5 ml H_2 min⁻¹, 3 h

Abban az esetben, amikor redukált katalizátort használtunk, gyorsabb volt a reakció, az NMP oldószer pedig jobb közegnek bizonyult, mint a DMF–H₂O (4:1) elegy. A DMF–H₂O (4:1) keverék Bu₄NCl alkalmazása esetében mutatott magas aktivitást.

Végül – a tesztek alapján hatékonynak bizonyult – 1,39 % Pd-MCM-katalizátor aktivitását vizsgáltuk normál és dezaktivált brómszármazékok átalakításában (16. táblázat)

Brómarén	Konverzió [%]	
	DMF-H ₂ O (4:1)	NMP
Brómbenzol	97	0
4-Br-C ₆ H ₄ -OCH ₃	8	0
4-Br-C ₆ H ₄ -CN	100	54
3-brómpiridin	63	9
4-Br-C ₆ H ₄ -Cl	17	11
1-brómnafalin	97	100

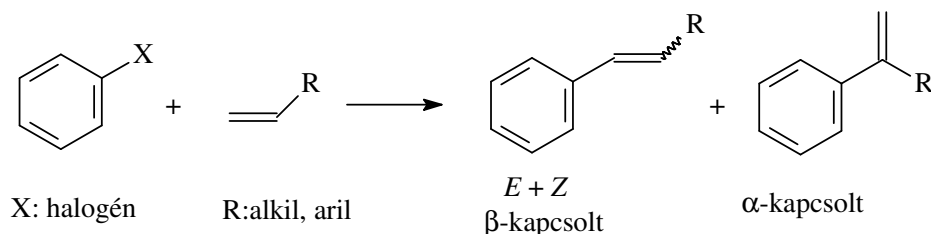
16. Táblázat Az 1,39 % Pd-MCM-katalizátor aktivitása különböző aromás brómszármazékok esetében.

Körülmények: 100 °C, 4 h, Cs₂CO₃, Bu₄NCl

A táblázat adatai szerint a katalizátor dezaktivált brómszármazékok (4-brómanizol, 1-bróm-4-klórbenzol) esetében alacsony aktivitással rendelkezik és csak a két aktivált brómszármazék az, amelyek NMP-ben is könnyen átalakíthatók.

9.2 Heck-kapcsolás

A Heck-reakció (33. ábra) vizsgálata volt kutatásaink fő célkitűzése, és ennek tanulmányozására fektettük a fő hangsúlyt. Elsősorban a Pd-SiO₂ és Pd-MCM típusú katalizátorok esetében végeztünk átfogó vizsgálatokat. Az aktivitások meghatározásán kívül vizsgáltuk azt is, hogy a regioszelektivitás hogyan függ terminális olefin származékok minőségétől (elektronban gazdag, ill. szegény π -rendszerek); milyen az adalék és/vagy segédanyagok hatása a reakcióra; milyen a katalizátorok újrahasznosíthatósága.



33. ábra A Heck-kapcsolás reakciósémája

9.2.1 Pd-SiO₂-katalizátorok Heck-reakcióban mutatott tulajdonságai [S2, S3]

A katalizátorok fizikai jellemzésénél említettük, hogy kétféle – egy mintától függő és ezért egymástól különböző, és egy azonos, 0,3 ^m/_m% palládiumtartalmú Pd-SiO₂ típusú – katalizátor sorozatot állítottunk elő. A különböző palládiumtartalmú minták esetében (17. táblázat) a katalizátor típustól és az alkéntől függően különböző a katalizátorok aktivitása a jódbenzol és az alkének reakciójában. A sztirol–jódbenzol reakcióban a Pd-SiO₂ és Pd-SiO₂Ph minták a legaktívabbak, továbbá az egy metil- vagy fenilcsoportot tartalmazó katalizátorok aktívabbak, mint a megfelelő két metil- vagy két fenilcsoportot tartalmazó minták. A legkisebb aktivitással a Pd-SiO₂Ph₂ katalizátor rendelkezik. Ezzel szemben a metil-akrilát–jódbenzol reakcióban a katalizátorok aktivitásában nem találunk szabályszerűséget: a Pd-SiO₂ minta a legkisebb aktivitású és felületi szerves csoportok száma és a konverziók között sincs szembetűnő összefüggés. Mindezek mellett nincs összefüggés a Pd tartalom és a konverzió viszonyban sem.

Katalizátor	Pd tartalom [^m / _m %]	Sztírol		Metil-akrilát	
		Konverzió [%]	Szelektivitás [%]	Konverzió [%]	Szelektivitás [%]
Pd-SiO ₂	1,47	100	90	65	100
Pd-SiO ₂ Me	0,97	93	84	59	100
Pd-SiO ₂ Me ₂	1,28	75	84	85	100
Pd-SiO ₂ Ph	1,12	100	80	85	100
Pd-SiO ₂ Ph ₂	0,35	65	85	75	100

17. Táblázat A Pd-SiO₂ minták aktivitása a jódbenzol–metil-akrilát/sztírol reakcióban.

Körülmények: 0,3 mol % Pd, 150 °C, 5 h (sztírol), 2 h (metil-akrilát), NaOAc

A szelektivitásokat vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a jódbenzol–metil-akrilát reakcióban 100 % szelektivitással a β-kapcsolt *E*-izomer képződött. Sztírol esetében a korábban tárgyalt okok miatt (lásd elméleti összefoglaló, 4.2.2.1 pont) 80–90 % szelektivitással képződik a β-kapcsolt *transz*-sztilbén.

Azért, hogy a felületmódosítás esetleges hatását megvizsgálhassuk, mindegyik katalizátor típusból 0,3 ^m/_m% Pd-tartalmú mintákat készítettünk. A reakciók adatait a 18. táblázatban foglaltuk össze.

A 0,3 ^m/_m% Pd-tartalmú katalizátorok aktivitása határozott függést mutat a funkciós csoportok minőségével és számával. A legaktívabb ebben az esetben is az egy fenilcsoportot tartalmazó Pd-SiO₂Ph minta.

Katalizátor	A + D		A + E		B + E		C + E	
	Konv ^a	Szel ^a	Konv ^a	Szel ^a	Konv ^a	Szel ^a	Konv ^a	Szel ^a
Pd-SiO ₂	54	86	81	99	47	99	64	99
Pd-SiO ₂ Me	58	86	84	99	67	99	100	99
Pd-SiO ₂ Me ₂	35	85	54	99	19	99	68	99
Pd-SiO ₂ Ph	80	83	97	99	75	99	100	99
Pd-SiO ₂ Ph ₂	57	86	51	99	58	99	66	99

18. Táblázat A 0,3 ^m/m % Pd-tartalmú Pd-SiO₂ típusú katalizátorok aktivitása a Heck-reakcióban.

A – jódbenzol, B – 4-brómacetofenon, C – 4-brómnitrobenzol, D – sztirol, E – metil-akrilát
a – [%]. Körülmények: 0,3 mol % Pd, 150 °C, 5 óra sztirol, 2 óra metil-akrilát NaOAc

A Pd-SiO₂Me-katalizátor minden esetben hatékonyabb a Pd-SiO₂ mintával szemben. Akkor, amikor a katalizátorok felületén két metil- vagy fenilcsoport van, a minták aktivitása jelentékeny mértékben csökkent. A katalizátorok szelektivitása a sztirol–arilhalogenid reakcióban közel azonos; igaz, a leghatékonyabb Pd-SiO₂Ph esetében a legkisebb (83 %). Továbbá azt is tapasztaltuk, hogy a NaOAc bázist trietil-aminra cserélve 50 %-kal gyorsabbá válik a reakció.

A legaktívabbnak bizonyult katalizátor alkalmazásával (Pd-SiO₂Ph) számos alkén–arilhalogenid pár esetében megvizsgáltuk a reakciókban mutatott aktivitását és szelektivitást. A kísérleti adatokat a 19. táblázatban foglaltuk össze.

Arilhalogenid	Sztírol ^b		Metil-akrilát		But-1-én-3-on ^b		Butil-vinil-éter ^b	
	Konv ^a	Szel ^a	Konv ^a	Szel ^a	Konv ^a	Szel ^a	Konv ^a	Szel ^a
jódbenzol	94	85	97	100	87	21	75	31
jódanizol	93	81	82	100	93	70	80	9
<i>p</i> -brómacetofenon	66	94	75	100	83	94	31	38
<i>p</i> -brómnitrobenzol	92	100	100	100	100	100	64	46

19. Táblázat A 0,3 ^m/m % Pd-SiO₂Ph katalizátor aktivitása különböző alkén–arilhalogenid reagens párok Heck-reakciójában.

a – [%]. Körülmények: 0,3 mol % Pd, 150 °C, b – 2 h, c – 1 h

A továbbiakban aktivált (4-brómacetofenon, 4-brómnitrobenzol) és deaktivált (jódanizol) aromás halogénszármazékokat és különböző π -elektronsűrűségű terminális alkéneket vizsgáltunk. A konverziók az arilhalogenideknek megfelelő képet mutatnak: a kevésbé aktivált brómszármazék (*p*-brómacetofenon) az aktív jódbenzolhoz képest kisebb reaktivitású. Az erősen elektronvonzó tulajdonságú nitrocsoport jelentős mértékben aktiválja a gyűrűt, ezzel elősegítve a sebesség-meghatározó oxidatív addíciós lépést, amelynek eredményeként a 4-brómnitrobenzol a jódbenzollal azonos reakciókészséget mutat.

A Heck-reakcióban a szelektivitások az alkalmazott katalizátoron kívül függenek a reaktánsok minőségétől is. Az elektronhiányos metil-akrilát alkalmazásakor minden esetben 100 %-os szelektivitással játszódik le a reakció, mivel a reakció neutrális π -komplexen keresztül megy végbe, amelynek következtében – függetlenül az arilhalogenidtől – a β -kapcsolt *transz*-fahéjsav-metilészter képződik (lásd 4.2.2.1 pont). A sztirol esetében a benzolgyűrű kis mértékben növeli a vinilcsoport elektronsűrűségét, ezért az elektronban gazdagabb olefinekhez hasonlóan már α -kapcsolt termék is képződik, mivel lehetőség nyílik kationos átmeneti komplex képződésére, amelyből csak az α -kapcsolt 1,1-difeniletén képződhet. Ugyanakkor az arilhalogenid szubsztituensei is számottevő mértékben befolyásolják a szelektivitást: az erősen elektronszegény 4-nitrobrómbenzol esetében csak a *transz*-sztilbén képződik, a dezaktivált jódanizol esetében pedig tovább csökken a szelektivitás. Ezzel szemben a but-1-én-3-on és butil-vinil-éter esetében a szelektivitások drámaian megváltoznak. A reakció során a β -kapcsolt Heck-terméken kívül homo-, α -kapcsolt és egyéb redukált vegyületek is keletkeznek (20. táblázat).

Arilhalogenid	But-1-én-3-on	Butil-vinil-éter
jódbenzol	79 % 3-hidroxi-2-fenilbutén	9 % bifenil 42 % 1-fenilbutoxietén 20 % nem azonosított
jódanizol	30 % 4-(4-metoxifenil)-bután-2-on	70 % 1-(4 -metoxifenil)-etanon 21 % 4-(4 -metoxifenil)-bután-2-on
4-brómacetofenon	6 % 2-(4-acetilfenil)-but-1-én-3-on	47 % 2-(4 -acetilfenil)-1-butoxietén 15 % nem azonosított
4-brómnitrobenzol	-	54 % 1-(4 -nitrofenil)-1-butoxietén

20. Táblázat Elektronban gazdag olefinek esetében megfigyelt termékeloszlások

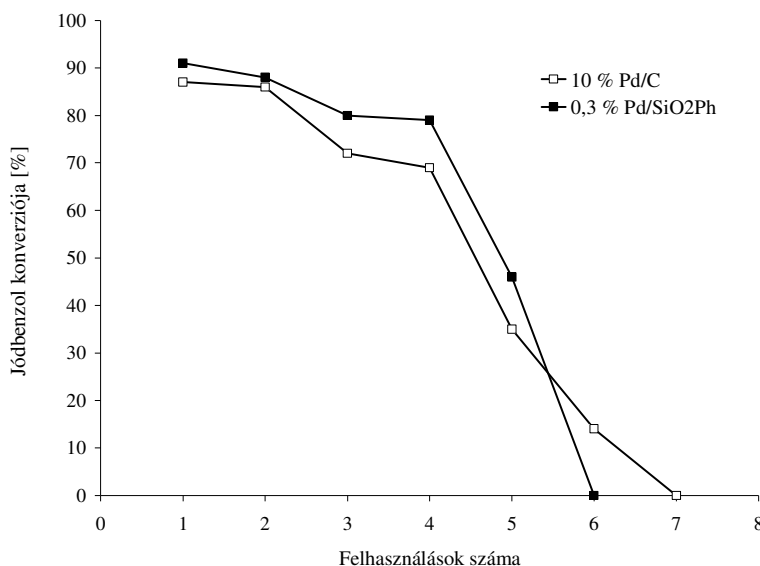
Körülmények: 0,3 m/m % Pd/SO₂Ph (0,3 mol % Pd), 150 °C, 2 h

A but-1-én-3-on és jódbenzol reakciójában a β -kapcsolt termék mennyisége csupán 21 %, azonban a keletkező α -kapcsolt termék tovább alakul annak hidroxiszármazékává. Amikor jódanizolt alkalmazunk, nem a várt módon, a β -kapcsolt termékhez vezető reakcióút válik kedvezményezetté. Az α -kapcsolt termék ebben az esetben is redukálódik, bár ekkor az olefinkötés telítődése következik be. Az aktivált 4-brómacetofenon esetében csak 6 % az 1,1-kapcsolt termék mennyisége, míg az erősen aktivált 4-brómnitrobenzol alkalmazásakor csak a β -kapcsolt vegyület képződik.

A butil-vinil-éter–arilhalogenid reakcióban még 4-brómnitrobenzol esetében is csupán 46 % -os szelektivitással keletkezik a β -kapcsolt Heck-termék. Ugyancsak megjelennek a redukált melléktermékek, sőt hidrogénhalogenid hatására aril-metil-keton képződése is lejátszódik, továbbá jódbenzol esetében a homokapcsolt bifenil is keletkezik.

9.2.2 Újrahasznosíthatósági és Pd kioldódási vizsgálatok a Heck-reakcióban

Az újrahasznosítási és palládium kioldódási teszteket a korábbi katalitikus vizsgálatok alapján a leghatékonyabban működő Pd-SiO₂Ph mintánál végeztük el, illetve összehasonlításként a kereskedelmi forgalomban kapható 10 % Pd/C-katalizátorral is végeztünk méréseket (34. ábra).



34. ábra A 0,3 % Pd-SiO₂Ph- és a 10 % Pd/C-katalizátor újrahasznosíthatósága a jódbenzol–sztírol reakcióban.

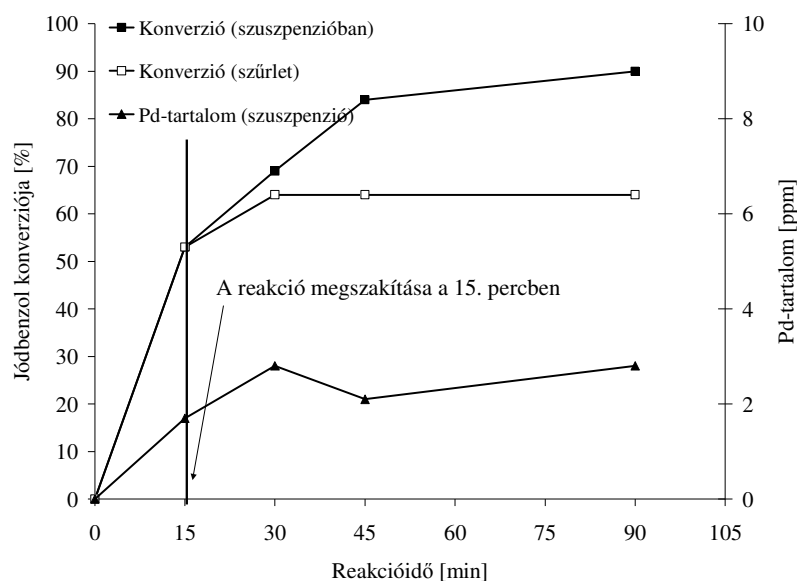
Körülmények: 0,3 mol % Pd, NEt₃, NMP, 150 °C, 2 h

A két minta újrahasznosíthatósági konverzió görbéje alapján megállapítható, hogy a szililhidrilezett katalizátor azonos módon veszti el aktivitását a többszöri felhasználás hatására, mint a Pd/C. Mindkét katalizátort négyszer lehet felhasználni, majd az ötödik alkalmazáskor aktivitásuk drasztikusan csökken.

A katalizátorok aktivitásának csökkenését a palládium reakcióközegbe történő oldódása okozza. Az oldódás folyamatát számos körülmény befolyásolja. A palládiumot oldatban tartja, illetve elősegíti annak oldódását az elreagálatlan arilhalogenid (oxidatív addíció révén keletkezett Pd-komplex révén), a szerves bázisok (NEt₃, NaOAc), ill. a N-, O- és S-tartalmú elektrondonor

jellegű oldószerek (DMF, NMP, DMSO). Ugyancsak palládium veszteséget és így aktivitás csökkenést okoz az inaktív palládium aggregátumok képződése. Továbbá az oldódás–lerakódás folyamatát a heterogén katalizátor hordozójának minősége is befolyásolja. Az irodalomban előforduló oldódási vizsgálatok azt mutatják, hogy a katalizátorok palládiumtartalmának kioldódása széles tartományban változik (0–100%, 0,01–100 ppm) [224, 225, 58, 226].

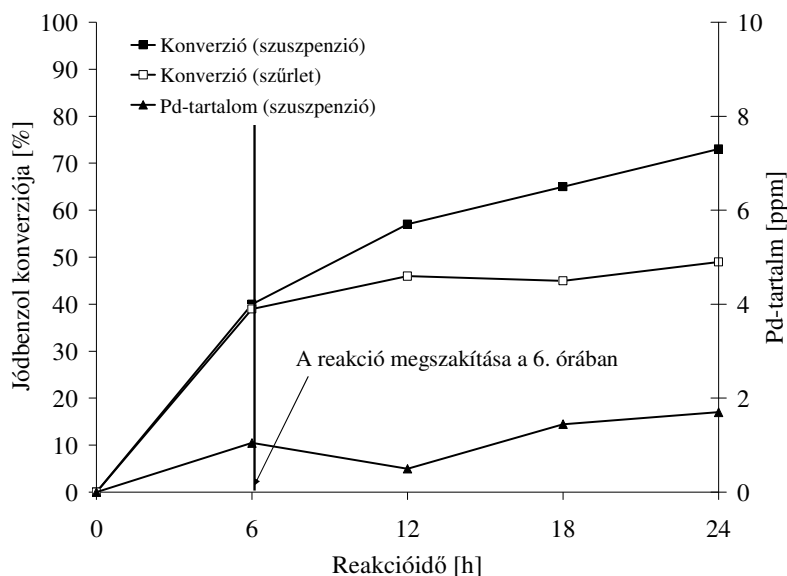
Az alábbiakban a Pd-SiO₂Ph katalizátor kioldódási vizsgálatait foglaljuk össze.



35. ábra A 0,3 % Pd-SiO₂Ph minta Pd kioldódási vizsgálata a jódbenzol–sztírol reakcióban.
Körülmények: 0,3 mol % Pd, 150 °C, NEt₃, NMP

A reakció előrehaladtával a palládium mennyisége folyamatosan növekedik a reakcióelegyben (▲), majd 2,1–2,8 ppm között marad, miközben a kapcsolási reakció tovább halad (■) (36. ábra). Akkor, amikor a katalizátort kiszűrjük a reakcióelegyből, és csak a szűrlettel folytatjuk a reakciót, a folyamat kismértékben (+ 11 %) előrehalad (□), azonban a kioldódott palládium elveszíti aktivitását és a reakció leáll (35. ábra).

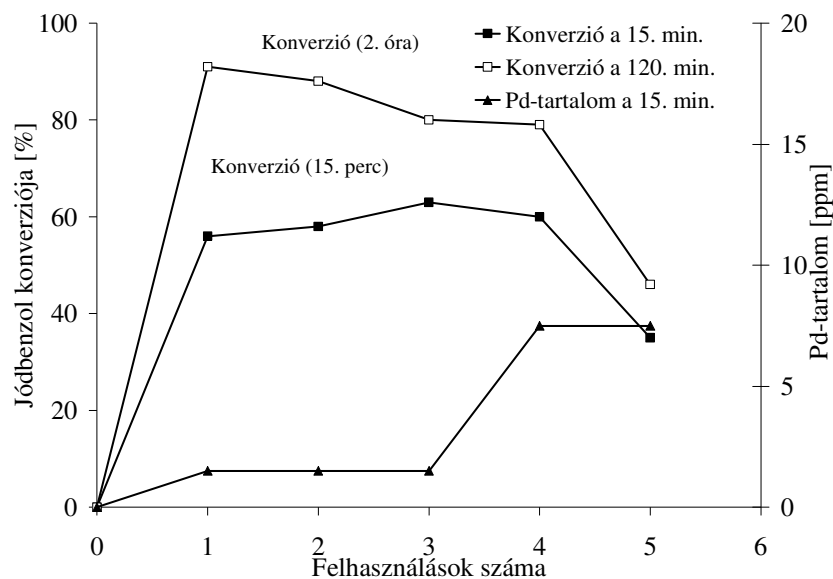
A következő vizsgálatban az oldódási kísérletet (36. ábra) toluolos közegben hajtottuk végre. Toluolos közegben a reakció lassabban megy végbe (■), mint NMP jelenlétében, és az oldott palládium mennyisége is kevesebb (maximum 1,7 ppm), mivel a toluol – az NMP-vel szemben – nem képes koordinálni a palládiumot (▲). Itt is megfigyelhető, hogy a reakcióközegben maradt oldott palládium elveszíti aktivitását (□).



36. ábra A 0,3 % Pd-SiO₂Ph minta Pd kioldódási vizsgálata a jódbenzol–sztirol reakcióban.
Körülmények: 0,3 mol % Pd, 150 °C, NEt₃, toluol

Az oldódási és újrahasznosítási tesztek kombinálásával további információkhoz juthatunk az oldódás és az aktivitás csökkenésnek kapcsolatáról. Ebben a kísérletben 15 perces reakció időt követően meghatároztuk a reakcióelegy palládiumtartalmát és a jódbenzol konverzióját, majd azonos (összesen 2 óra) reakcióidőt követően a katalizátort kiszűrtük a reakcióelegyből, ezután aceton–víz–aceton mosást és szárítást követően újabb reakcióban felhasználtuk, majd ismételtük addig, amíg a katalizátor aktivitást mutatott (37. ábra).

A katalizátor háromszori felhasználása után azt tapasztaljuk, hogy a 15. percben analizált reakcióelegyek palládiumtartalma azonosan 1,5 ppm. A diagramból az is leolvasható, hogy a reakció az első 15 percben folyamatosan növekedve eléri a teljes konverziót (62–70 %), miközben a 2 órás reakcióidőhöz tartozó konverziók kis mértékben, de csökkennek. Azonban a 4. felhasználáskor hirtelen megugrik a reakcióelegy Pd-tartalma (7,5 ppm), majd az 5. reakcióban az újrahasznált katalizátor már jelentékeny mértékben elveszítette aktivitását.



37. ábra A 0,3 % Pd-SiO₂Ph minta Pd oldódási vizsgálata a jódbenzol–sztírol reakcióban.
Körülmények: 0,3 mol % Pd, 150 °C, NEt₃, NMP

A hordozó hatását vizsgáltuk mind a reakció, mind az újrahasznosíthatóság szempontjából. Ekkor a kísérletekben kétféle módon jártunk el: (i) homogén körülmények között PdCl₂ és Pd(OAc)₂ felhasználásával, de ligandum mentes körülmények között (21. táblázat, 1., 3., 5. sor), ill. (ii) heterogén körülmények szimulálása szilikagél hozzáadásával (21. táblázat, 4. és 6. sor).

Ssz	Katalizátor	Segédanyag	Konverzió [%]	Megfigyelés
1	PdCl ₂	-	0	-
2	PdCl ₂	68 mg szilikagél	7 (1) ^b	Sárga lerakódás
3	Pd(OAc) ₂	-	92 (65)	Pd kiválás
4	Pd(OAc) ₂	68 mg szilikagél	90 (69)	Szürke lerakódás
5	Pd(OAc) ₂ ^a	-	79 (3)	-
6	Pd(OAc) ₂ ^a	68 mg szilikagél	93 (0)	Sárga lerakódás
7	0,3 % Pd-SiO ₂ Ph	10 µL metanol	90 (87)	-

21. Táblázat Hordozóhatás vizsgálata a jódbenzol–sztírol reakcióban

Körülmények: 0,3 mol % Pd (PdCl₂, Pd(OAc)₂) 10 µl 0,19 M-os metanos oldatban, 150 °C, NEt₃, NMP, 2 h, **a** – 0,03 % mol Pd, **b** – a második felhasználás konverziója.

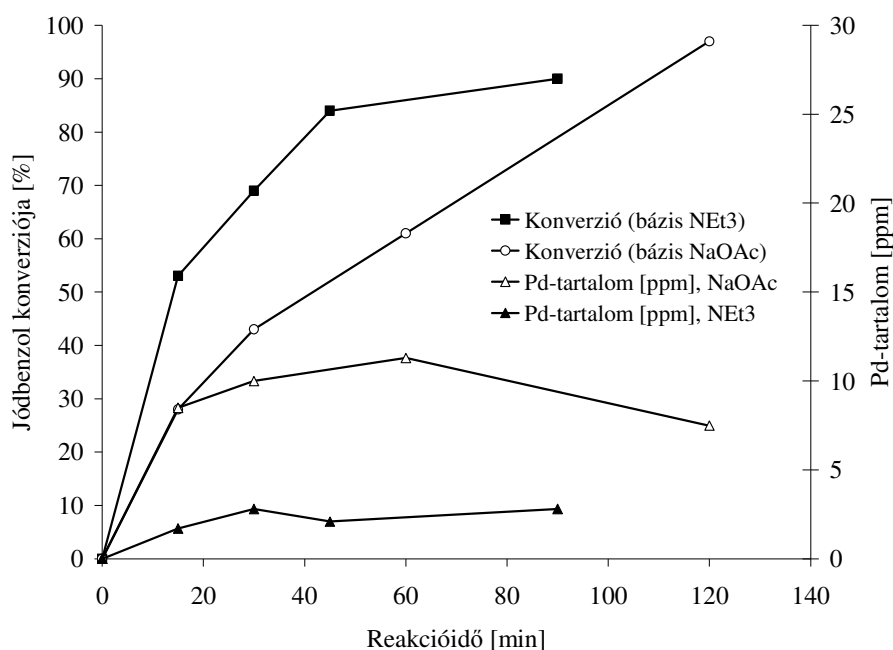
- (i) Homogén, de ligandum mentes körülmények között a PdCl₂ nem vált ki reakciót (21. táblázat, 1. sor), míg Pd(OAc)₂ alkalmazásakor a (21. táblázat, 3. sor) a 0,3 % Pd-SiO₂Ph katalizátorral azonos mértékben játszódik le a kapcsolási folyamat. Ez azzal magyarázható, hogy az acetátió komplexképzésre képes a palládium–aril addukttal,

illetve stabilizálja az aktív palládium-nanorészecskéket, meggátolva az inaktív palládiumkorom képződést [3,227]. Ugyanakkor a reakció során Pd-kiválás figyelhető meg, amely visszaforgatva, bár csökkent aktivitással, de képes a reakció kiváltására.

Akkor, amikor tizedannyi $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ használunk a reakció katalizálására (21. táblázat, 5. sor, 0,03 mol% Pd), alacsonyabb konverzióval játszódik le a reakció és a kivált palládiumon alig játszódik le reakció.

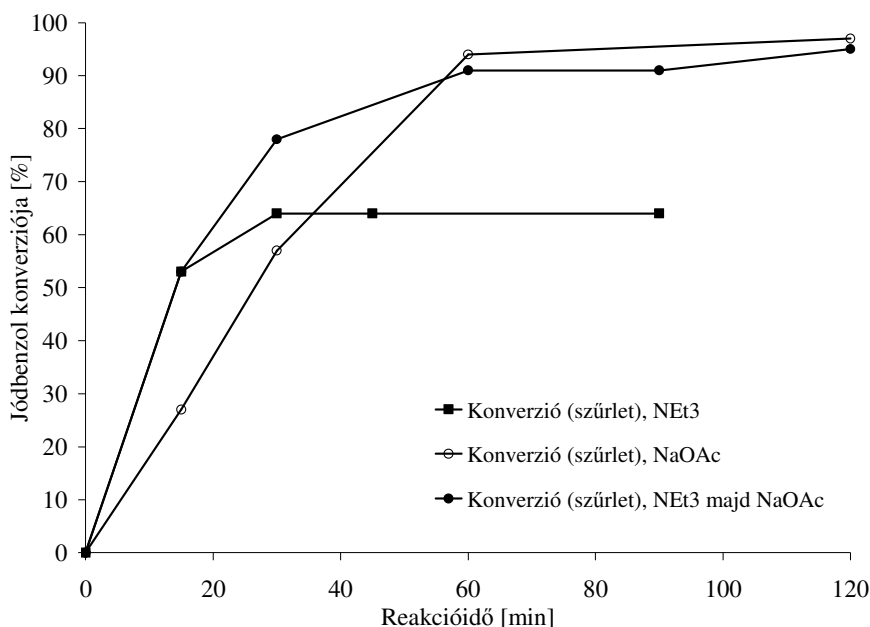
- (ii) Heterogén körülmények között a PdCl_2 -dal minimális reakció figyelhető meg, azonban az ismételten felhasznált szilikagéllel már nem (21. táblázat, 2. sor). A $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ és szilikagél egyidejű használatakor (21. táblázat, 4. sor) a homogén körülményekhez hasonló konverziót mérhetünk, a második reakcióban felhasznált, kirakódott palládiumot tartalmazó szilikagél szintén egyező aktivitást mutat. A $\text{Pd}^{1/10}$ mennyisége esetében (21. táblázat, 6. sor) a Pd-tartalmú szilikagél inaktív.

Korábbi tanulmányok szerint a reakciókörülmények nagymértékben befolyásolják a reakció heterogén jellegét [228,229,230,231], továbbá az acetátióknak jelentős szerepe van a homogén Heck-reakcióban. Éppen ezért a heterogenitási tesztek NaOAc (38. és 39. ábrák) és EtN_3 bázisok alkalmazásával azonos körülmények között is elvégeztük.



38. ábra A 0,3 % $\text{Pd-SiO}_2\text{Ph}$ minta Pd-oldódási vizsgálata a jódbenzol–sztírol reakcióban.
Körülmények: 0,3 mol % Pd, 150 °C, NEt_3 vagy NaOAc , NMP

A 38. ábra szerint a két rendszer idő–konverzió görbéjének lefutása hasonló, azzal a kis különbséggel, hogy NaOAc (○) esetében a reakció kezdeti sebessége valamivel kisebb (a NaOAc rosszul oldódik NMP-ben). Különbséget a kioldódott palládium mennyiségében tapasztalunk: a NaOAc jelenlétében (Δ) 3–4-szerese a NEt₃ (▲) esetében mért értékeknek.



39. ábra A 0,3 % Pd-SiO₂Ph minta Pd-oldódási vizsgálata a jódbenzol–sztírol reakcióban.
Körülmények: 0,3 mol % Pd, 150 °C, NEt₃ vagy NaOAc, NMP

A reakciók megszakításakor is különbséget tapasztalunk a két rendszer között (39. ábra). Míg EtN₃ estében (■) a reakció a szűrletben leáll, addig NaOAc (○) jelenlétében a reakció változatlan sebességgel tovább halad. Sőt akkor, amikor a trietil-amin bázissal elkezdett reakció szűrletéhez hozzáadjuk a NaOAc-ot (●), a reakció szintén tovább halad, ami azt jelenti, hogy a NaOAc az inaktív palládium aggregátumok képződését meggátolva képes aktiválni a kioldódott palládiumot.

9.2.3 Pd-MCM-katalizátorok tulajdonságai a Heck-reakcióban [S4]

A vizsgálatok elején az 1,39 %, 3 % és 5,85 % Pd-MCM katalizátorokat jódszármazékok illetve aktivált brómszármazékok metil-akrilát és sztírol Heck-reakciójában vizsgáltuk (22. táblázat). Mindhárom katalizátor igen aktívnak bizonyult. Az aktivitások a diszperzitással és Pd tartalommal párhuzamosan változnak. A leghatékonyabbnak az 1,39 % Pd-MCM minta bizonyult, míg a legkisebb aktivitással a 3 %-os minta rendelkezett, amely egyben a legkisebb

palládium diszperzitással is rendelkezik. Metil-akrilát esetében a Pd-SiO₂ mintákkal egyezően 100 %-os szelektivitással az *E*-izomer képződött. Sztírol alkalmazásakor melléktermékként szintén az α -kapcsolt konstitúciós izomer keletkezett. Ebben az esetben is megfigyelhető volt a szelektivitás függése az alkalmazott arilhalogenid minőségétől: dezaktiváló szubsztituenst tartalmazó jódanizol esetében a legkisebb (80 %) szelektivitással keletkezett a megfelelő *E*-izomer, míg az aktiváló szubsztituenst tartalmazó 4-brómnitrobenzol alkalmazásakor 95 % -os szelektivitással keletkezett a *transz*-sztilbén.

Halogenid	Alkén	1,39 % ^a	3,00 % ^a	5,85 % ^a
		Konv.(Szel.) [%]	Konv.(Szel.) [%]	Konv.(Szel.) [%]
jódbenzol	A	100 (100)	98 (100)	89 (100)
	B	84 (84)	76 (86)	82 (87)
4-jódanizol	A	100 (100)	100 (100)	100 (100)
	B	93 (80)	83 (80)	88 (80)
4-brómnitrobenzol	A	100 (100)	99 (100)	100 (100)
	B	97 (95)	100 (95)	95 (95)
4-brómacetofenon	A	90 (100)	91 (100)	84 (92)
	B	97 (93)	77 (93)	89 (100)

22. Táblázat A Pd-MCM-katalizátorok Heck-reakcióban aktivitásai.

a – a Pd-MCM-katalizátor Pd-tartalma [^m/_m %]; A – metil-akrilát, B – sztírol; ekvimoláris halogén, alkén és Na₂CO₃, 0,3 mol% Pd, oldószer: NMP, 150 °C, 1 h (jódbenzol) vagy 2 h (a többi halogenid esetében)

A továbbiakban klórszármazékokkal teszteltük a katalizátorokat, azonban reakciót nem tapasztaltunk, még aktivált klórszármazékok esetében sem. Azonban megfelelő reakciókörülmények között dezaktivált brómszármazékok (4-brómanizol, 1,4-dibrómbenzol, 1-bróm-4-klórbenzol) a katalizátorainkon átalakíthatókká váltak (23. táblázat). Ebben az esetben a Na₂CO₃ bázist kis feleslegben (1,2 ekv.) alkalmaztuk, illetve Bu₄NCl-ot használtunk segédanyagként.

A Bu₄NCl a Suzuki-reakció alatt tárgyalt okok miatt (fázistranszfer, aktivátor, stabilizátor) teszi lehetővé a dezaktivált brómszármazékok és alkének reakcióját. Viszont érdekes tapasztalat, hogy az 1-brómnafthalin–alkén és a 3-brómpiridin–alkén reakcióban a Bu₄NCl gátolja a reakciót.

Halogenid	Alkén	Reakcióidő [h]	Konv. (Szel.) [%]
brómbenzol	A	3	86 (96)
	B	6	93 (93)
4-brómbenzonitril	A	3	97 (93)
	B	6	90 (95)
4-brómanizol	A	3	82 (94)
	B	6	91 (89)
1,4-dibrómbenzol	A	3	100 (93)
	B	6	85 (92)
1-bróm-4-klórbenzol	A	3	64 (100)
	B	6	54 (91)
1-brómnaftalin ^a	A	3	100 (100)
	B	6	100 (92)
3-brómpiridin ^b	A	3	94 (100)
	B	6	57 (93)

23. Táblázat Az 1,39 % Pd-MCM-katalizátor aktivitása aromás bromid–alkén reakcióban.
A – metil-akrilát, B – sztírol; halogén, 1,2 ekv. alkén és Na₂CO₃, 0,3 mol % Pd, 0,2 ekv. Bu₄NCl, oldószer: NMP, 150 °C, 2 h. **a** – Bu₄NCl nélkül; **b** – Bu₄NCl nélkül, bázis: NaOAc

Az újrahasznosítási tesztek 10 % Pd/C-katalizátorral összehasonlítva végeztük. A 24. táblázatban összefoglalt kísérleti adatok szerint a csontszén katalizátor hamar elveszíti aktivitását (24. táblázat, 6. sor), míg a Pd-MCM minták aktivitása csak többszöri felhasználás után csökken nullára. Azonos körülmények között az 5,85 %-os mintát lehet a legtöbbször elfogadható konverzió mellett felhasználni (24. táblázat, 5. sor).

A katalizátorok felhasználhatóságának növelésére korábbi tanulmányokban jódos aktiválást illetve magasabb reakcióhőmérsékletet alkalmaztak [222,226]. A jódos aktiválás hatására a jód jodiddá történő oxidációja során az inaktív Pd-korom palládiumtartalma palládiumionként oldatba vihető, amely vagy részt vesz a reakcióban, vagy kiválhat fém palládiumként a hordozó felületén. A magasabb hőmérséklet ugyanakkor meggátolja a palládium klaszterek képződését.

Az 1,39 %-os minta első felhasználását követő jódos aktiválása kismértékben megnöveli a konverziót, de a felhasználások számát tekintve érdemben nem történik változás, míg a magasabb hőmérséklet hatására (25 %-kal csökkentett reakcióidő mellett) az 5,85 %-os mintához hasonlóan működik (24. táblázat, 2. és 3. sor).

Ssz	Katalizátor	1 ^a	3	5	7	8	10	12
1	1,39 % Pd-MCM	85	75	83	53	19	0	-
2	1,39 % Pd-MCM ^b	85	97	98	86	34	0	-
3	1,39 % Pd-MCM ^c	93	93	93	80	65	44	28
4	3 % Pd-MCM	76	77	77	77	54	1	0
5	5,85 % Pd-MCM	80	75	82	79	82	60	20
6	10 % Pd/C	87	72	35	0	-	-	-

24. Táblázat A Pd-MCM- és a 10% Pd/C-katalizátorok újrahasznosítás vizsgálata a jódbenzol–metil-akrilát reakcióban.

Ekvimoláris arilhalogenid, alkén és EtN₃, 150 °C, 1 h. **a** – felhasználások száma; **b** – az első felhasználás után 10 µl 4 x 10⁻² M jód NMP oldat hozzáadása; **c** – 170 °C, 45 min

A hőmérséklet és a jódos aktiváláson kívül szervesetlen bázisok alkalmazása is meggátolhatja a palládium korom képződését, illetve törekvés a teljes konverzió elérésére segíti az oldott palládium újraadszorpcióját a hordozóra. Éppen ezért 1,5 ekvivalens metil-akrilát és bázis alkalmazása mellett hajtottuk végre a kísérleteket (25. táblázat).

Ssz	Katalizátor	1 ^a	2–5	10	15	20
1	1,39 % Pd-MCM ^b	98	100	100	100	100
2	1,39 % Pd-MCM ^c	100	100	100	100	100
3	5,85 % Pd-MCM ^c	100	100	100	100	100
4	1,39 % Pd-MCM ^d	100	100	100	100	100

25. Táblázat Az 1,39 % és 5,85 % Pd-MCM-katalizátorok újrahasznosítás vizsgálata a jódbenzol–metil-akrilát reakcióban.

a – felhasználások száma; **b** – 170 °C, 45 min. 1,5 ekv. alkén és EtN₃; **c** – 170 °C, 45 min. 1,5 ekv. alkén, 1 ekv. EtN₃, 0,5 ekv. Na₂CO₃; **d** – 150 °C, 1 h, 1,5 ekv. alkén, 1 ekv. EtN₃, 0,5 ekv. Na₂CO₃

A 25. táblázat adatait összegezve látható, hogy 1,5 ekvivalens mennyiségben alkalmazott kevert bázis (EtN₃ és Na₂CO₃) elegendő ahhoz, hogy a katalizátorok hosszú ideig megőrizték aktivitásukat és akár hússzor is felhasználhatók legyenek (25. táblázat, 4. sor). Az irodalomban ehhez hasonló megfigyelést még nem közöltek.

9.2.4 Pd-montm katalizátorok tulajdonságai a Heck-reakcióban [S5]

Az ioncserével és interkalálással készült Pd-montm katalizátorokat először a dezaktivált 4-jódanizol és brómszármazékok metil-akriláttal és sztirollal történő kapcsolási reakcióiban teszteltük. A kísérletek adatait a 26. táblázatban foglaltuk össze.

Halogenid	Alkén	Reakció-idő [h]	Pd-montm1 konv. (hozam) [%]	Pd-montm2 konv. (hozam) [%]
4-jódanizol ^{a,b}	A	2	97 (92)	87 (80)
	B	2	96 (92)	90 (82)
brómbenzol ^c	A ^d	3	85 (81)	87 (82)
	B	3	80 (77)	85 (80)
4-brómanizol ^{a,c}	A ^d	3	83 (80)	76 (71)
	B	6	84 (91)	79 (77)
4-brómacetofenon ^c	A	2	100 (97)	99 (94)
	B	2	90 (95)	91 (95)
1-bróm-4-klórbenzol ^c	A	2	100 (99)	100 (99)
	B	2	100 (99)	100 (99)
3-brómpiridin ^{a,e}	A	2	73 (68)	78 (74)
	B	2	95 (90)	88 (84)

26. Táblázat A Pd-montm1 (2,16 % Pd) és a Pd-montm2 (1,29 % Pd) minták aktivitása a 4-jódanizol–alkén és brómszármazékok–alkén reakcióban.

A – metil-akrilát, B – sztirol; Körülmények: 0,1 mol % Pd, 150 °C; **a** – 0,3 mol % Pd; **b** – arilhalogenid:alkén:NaOAc = 1:1:1; **c** – arilhalogenid:alkén:Na₂CO₃ = 1:1,2:1,2; **d** – 0,2 ekv. Bu₄NBr; **e** – arilhalogenid:alkén:NaOAc = 1:1,2:1,2

Mindkét katalizátor nagy aktivitást és *E*-szelektivitást mutat a kevésbé reaktív 4-jódanizol és brómszármazékok átalakításában (sztirol esetében 6–11 % α -kapcsolt termék keletkezett).

Ssz.	Katalizátor	Pd-konc. [mol %]	Konv. [%]	Hozam [%]	TON ^a	TOF ^b [h ⁻¹]
1	Pd-montm1	0,0012	97	92	8.083	2.694
2		0,005	94	87	18.800	6.267
3	Pd-montm2	0,01	93	90	9.300	3.100
4		0,005	85	79	17.000	5.667

27. Táblázat A Pd-montm1 (2,16 % Pd) és a Pd-montm2 (1,29 % Pd) minták aktivitása a brómbenzol–metil-akrilát reakcióban.

Körülmények: 10 mmol brómbenzol, 15 mmol metil-akrilát, 12 mmol Na₂CO₃, 10 ml NMP, 150 °C, 3 h; **a** – TON = mol arilhalogenid / mol Pd; **b** – TOF = TON / h

A dezaktivált arilhalogenidek (anizolszármazékok) és 3-brómpiridin esetében megfelelő aktivitás eléréséhez 0,3 mol % Pd-ra van szükség a reakcióban. A brómbenzol–alkén és 4-brómanizol–alkén reakcióhoz továbbá Bu₄NBr jelenlétére is szükség van (lásd Suzuki-reakció). A két katalizátor közül a Pd-montm1 – ioncserével készült minta – aktivitása valamivel nagyobb az interkalálással készített minta aktivitásával szemben (27. táblázat).

A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy csökkentett Pd-koncentráció ($\ll 0,1$ mol %) alkalmazása mellett is aktívak maradnak-e a montmorillonit hordozós katalizátorok. A 28. táblázatba gyűjtött kísérletek adatai egyértelműen jelzik, hogy ezek a katalizátorok igen kicsi koncentráció mellett is jelentékeny aktivitással rendelkeznek (TON = 50.000–70.000), sőt a minták aktivitása közel akkora, mint amiket Köhler tapasztalt a homogén Pd(OAc)₂ katalizátor alkalmazásakor [153].

Ssz.	Katalizátor	Pd-konc. [mol %]	Idő [h]/Hőm. [°C]	Konv. [%]	Hozam [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	Pd-montm1	0,005	3/150	93	91	18 600	6 200
2		0,001	3/150	45	42	45 000	11 042
3		0,001	6/150	68	64	68 000	11 333
4		0,0008	6/160	53	50	66 250	11 041
5	Pd-montm2	0,005	3/150	97	90	19 400	6 467
6		0,0014	3/150	72	68	51 429	17 142
7		0,001	6/150	53	51	53 000	17 667
8		0,001	3/160	53	50	53 000	8 833
9		0,001	6/160	73	71	73 000	12 167

28. Táblázat A Pd-montm1 (2,16 % Pd) és a Pd-montm2 (1,29 % Pd) minták aktivitása a brómbenzol–sztirol reakcióban, csökkentett Pd-koncentráció mellett.

10 mmol brómbenzol, 15 mmol sztirol, 12 mmol Na₂CO₃, 10 ml NMP

Az olcsóbb, azonban kevésbé reaktív klórszármazékok általában inaktívak heterogén katalizátorokon végrehajtott Heck-reakcióban. Az irodalmi összefoglalóban is említett heterogén katalizátorok közül leghatékonyabban réteges kettős hidroxidokban rögzített nanopalládium [147], a Pd ioncserélt NaY-zeolit [148] és a Pd/C (polietilén-glikol fázistranszfer jelenlétében) [232] működtek. A heterogén katalizátorok többszöri felhasználhatóság mellett igen fontos tulajdonsága azok széleskörű alkalmazhatósága arilhalogenidek, elsősorban klórarének esetében.

A Pd-montm katalizátorokat először az aktivált 4-klóracetofenon metil-akriláttal és sztirollal lejátszódó reakcióját vizsgáltuk (29. táblázat), amelyben a minták nagy aktivitást mutattak.

A katalizátorok alacsonyabb hőmérsékleten és Na₂CO₃ bázis mellett is hatékonyak, de a klórbenzol–sztirol reakcióban csak kis mértékű átalakulást mutattak.

Halogenid	Alkén	Pd-montm1 konv. (hozam) [%]	Pd-montm2 konv. (hozam) [%]
4-klóracetofenon ^a	metil-akrilát	73 (69)	90 (85)
	sztírol	73 (70)	87 (83)
klórbenzol ^b	sztírol	17 (16)	19 (17)

29. Táblázat A Pd-montm1 (2,16 % Pd) és a Pd-montm2 (1,29 % Pd) minták aktivitása a klórbenzolok–alkén reakcióban.

Körülmények: arilhalogenid:alkén:bázis:Bu₄NBr = 1:1,2:1,2:0,6; **a** – 0,1 mol % Pd, Na₂CO₃, 150 °C, 3 h; **b** – 0,1 mol % Pd, Ca(OH)₂, 160 °C, 6 h

Abban az esetben, amikor a katalizátorokat ~0,005 mol % mennyiségben alkalmazunk, már megfelelőbb aktivitást tapasztalunk (30. táblázat 1, 2 és 5–8). A katalizátor mennyiségének további csökkentésével és a hőmérséklet növelésével még magasabb TON értékeket mérhetünk (30. táblázat, 3., és 9., 10. adatsorok). Ugyanakkor a Ca(OH)₂ bázis alkalmazása csupán néhány százalékos növekedést eredményez (30. táblázat 4. és 11. adatsor).

Ssz.	Katalizátor	Pd-konc. [mol %]	Idő [h]/Hőm. [°C]	Konv. [%]	Hozam [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	Pd-montm1	0,0045	3/150	79	70	17 555	5 852
2		0,0045	6/160	86	81	19 111	3 185
3		0,0027	6/160	71	65	26 296	4 383
4		0,005	3/160	93 ^a	88	18 600	6 200
5	Pd-montm2	0,0048	3/150	88	83	18 300	6 111
6		0,0048	6/150	95	90	19 792	3 299
7		0,0045	3/160	91	88	20 222	6 741
8		0,0045	6/160	93	88	20 667	3 444
9		0,0025	6/160	81	77	32 400	5 400
10		0,0016	6/150	52	49	32 500	5 417
11		0,005	3/160	91 ^a	85	18 200	6 067

30. Táblázat A Pd-montm1 (2,16 % Pd) és a Pd-montm2 (1,29 % Pd) minták aktivitása a 4-klóracetofenon–sztírol reakcióban, csökkentett Pd-koncentráció mellett.

Körülmények: 10 mmol 4-klóracetofenon, 12 mmol sztírol, 12 mmol, Na₂CO₃, 0,6 mmol Bu₄NBr, 10 ml NMP; **a** – bázis Ca(OH)₂

A kísérleti adatok azt mutatják, hogy a heterogén palládiumkatalizátorok pszeudo-homogén katalitikus rendszerként működnek [226, 233]. A palládium a reakció során a hordozó felületéről leoldódik, illetve az oldott palládium képes a hordozó felületén lecsapódni. Arai és munkatársai figyeltek fel arra, hogy az oldott palládium lecsapódásával keletkezett aktív

palládium-részecskéket tartalmazó katalizátorok egy következő reakcióban felhasználhatók [58,112]. Továbbá homogén, ligandum mentes körülmények között nagyon kis mennyiségben alkalmazott ($3 \times 10^{-7} - 0.001$ mol%) palládiumsók képesek a kapcsolási reakció katalizálására. Ezeket a rendszereket éppen ezért „homeopátiás ligandum mentes palládiumnak” nevezik [152, 234].

A Pd-montm hordozós katalizátorok újra hasznosítási kísérleteit brómbenzol–sztirol reakcióban vizsgáltuk. A 31. táblázatban összefoglalt kísérleti adatok szerint a katalizátorok a felhasználások során folyamatosan elveszítik aktivitásukat (31. táblázat 1. és 2. sor), amit nem gátol meg sem a kevert bázis ($\text{NEt}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$), sem a magasabb reakcióhőmérséklet alkalmazása (31. táblázat 3. és 4. sor). A katalizátorok viselkedése nem meglepő, mivel a montmorillonitban található ionok mobilisak, így azok könnyen kijuthatnak a reakcióközegbe, illetve a Pd-komplexek 120°C felett elbomlanak inaktív fém palládium képződése közben [235]. Ezen jelenségek kombinációjaként a reakció hőmérsékletén ($150\text{--}160^\circ\text{C}$) oldódási és lecsapódási folyamatok révén az eredeti katalizátortól eltérő tulajdonságú ionos és fémtartalmú palládium tartalmú minta keletkezik.

Ssz	Katalizátor	1 ^a	2	3
1	Pd-montm1 ^b	77	65	55
2	Pd-montm2 ^b	89	77	64
3	Pd-montm1 ^c	71	51	16
4	Pd-montm2 ^c	78	55	15
5	Pd-montm1 ^{b,c}	55	46	22
6	Pd-montm2 ^{b,c}	59	61	55

31. Táblázat A Pd-montm1 (2,16 % Pd) és a Pd-montm2 (1,29 % Pd) újra hasznosíthatósága a brómbenzol–sztirol reakcióban.

a – felhasználások száma; 1,5 ekv. alkén, 1,2 ekv. Na_2CO_3 , 0,3 mol % Pd, 150°C , 3 h; **b** – 1,5 ekv. alkén, 1 ekv. NEt_3 , 0,5 ekv. Na_2CO_3 , 0,3 mol % Pd, 160°C , 3 h; **c** – hidrogénnel redukált

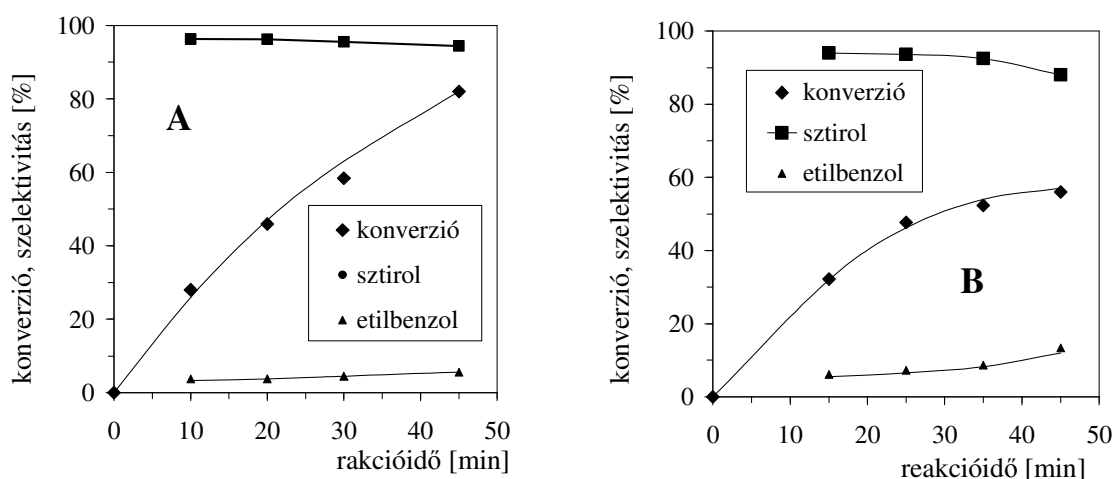
A kioldódás mértéke többek között függ a palládium oxidációs állapotától [226,58,230]. A Pd^0 részecskéket tartalmazó zeolitok a kapcsolási reakció teljes ideje alatt heterogénként viselkednek [236], míg a redukált palládiumot tartalmazó szilikagél-, csontszén- és Mg-szmektit-hordozós katalizátorok alkalmazásakor a lerakódott palládium ismételtelen könnyen beoldódik a reakcióközegbe. Ezért a katalizátorainkat hidrogénes redukzív kezelésnek vetettük alá. A redukálást 200°C -on hajtottuk végre, hogy megelőzzük a katalitikus aktivitást csökkentő palládium β -hidrid fázis keletkezését [237]. Bár a Pd-montm2 minta stabilitása növekedett a

reduktív kezelés hatására (31. táblázat, 6. sor), azonban mindkét redukált katalizátor csökkent aktivitást mutatott az eredeti mintákkal szemben.

9.3 Szelektív hidrogénezési reakciók [S6]

A szelektív hidrogénezési reakciókban az 1,39 % és az 5,85 % Pd-MCM- és a 8,64 % Pd-B/MCM-katalizátorokat, továbbá összehasonlításként a 3 % Pd/Cabosil mintát használtuk. Terminális alkinként a fenilacetilént és a but-3-in-1-olt vizsgáltuk, amelyek esetében főtermékként a megfelelő alként, illetve a tovább hidrogénezés során képződő alkánt kaphatjuk. Diszubsztituált alkinként az 1-fenilbut-1-int és az okt-4-int alkalmaztuk; ekkor háromféle vegyület – a *Z*- és *E*-alkén, illetve a megfelelő alkán – keletkezésére van lehetőség.

A fenilacetilén szelektív hidrogénezése mindkét Pd-MCM-katalizátoron lineáris szakasszal kezdődik, amely arra utal, hogy a reakciósebesség független az alkin koncentrációjától (40. ábra) [238,239,240]. Az 5,85 % Pd-MCM-katalizátor (40. ábra, B) esetében a kezdeti egyenes szakasz hamar telítési görbébe megy át és csupán 56,4 %-os konverzióig játszódik le a folyamat és szelektivitás is kicsi (84,1 %). A telítési görbe és az alacsony szelektivitás azt mutatja, hogy egy adott sztirol koncentráció elérése után az alkén kemisorpciója válik kedvezményezettebbé a katalizátoron, szemben az alkinével.

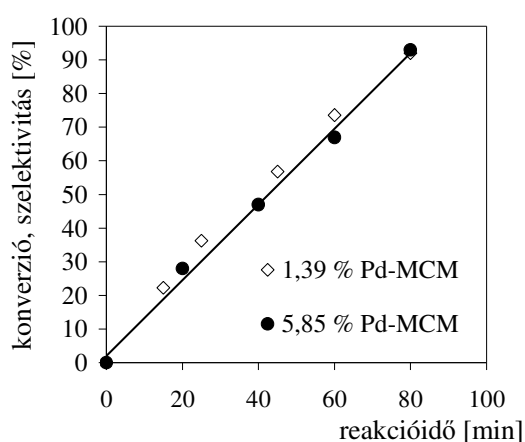


40. ábra Fenilacetilén hidrogénezése 1,39 % (A) és 5,85 % (B) Pd-MCM-katalizátoron.
 $m = 5 \times 10^{-3}$ g, $T = 25^\circ\text{C}$, $p = 10^5$ Pa, S: Pd = 2000,

Az 1,39 % Pd-MCM katalizátor ezzel szemben hatékonyabb mind a reakciósebesség, mind a szelektivitás terén. Ezen a katalizátoron a 79,2 % -os konverzió mellett is 94,4 %-os

szelektivitással képződik a fenilacetilén, a kezdeti reakciósebesség (w, 32. táblázat) körülbelül másfélszer, a katalitikus-ciklusszám (TOF) kétszer nagyobb, mint az 5,85 %-os mintáé.

A 41. ábrán a but-3-in-1-ol hidrogénezésének eredményei láthatók. A fenilacetiléntől eltérően az alkinol átalakulása alkénollá a katalizátor palládiumtartalmától függetlenül játszódik le. A szelektivitások is függetlenek, mindkét esetben csak az alkén képződik (32 táblázat), így a korábban publikáltakkal szemben a hidroxilcsoport hidrogenolízise nem következik be. A fenilacetilén szelektív hidrogénezésétől eltérően a reakciókoordináta teljes hosszán lineáris a konverzió görbéje, azaz a reakciósebesség független a but-3-in-1-ol koncentrációjától.



41. ábra A but-3-in-1-ol hidrogénezése 1,39 % és 5,85 % Pd-MCM-katalizátoron.
 $m = 5 \times 10^{-3}$ g, $T = 25$ °C, $p = 10^5$ Pa, S: Pd = 2000

A 32. táblázatban a terminális alkinek szelektív hidrogénezési reakcióinak adatait foglaltuk össze. A kezdeti reakciósebességek és a katalitikus ciklusszámok (TOF) értékei azt mutatják, hogy az aromás fenilacetilén kemisorpciója kedvezményezettebb, mint a but-3-in-1-ol adszorpciója. A fenilacetilén hidrogénezésekor azt tapasztaljuk, hogy a kezdeti sebességek részecskeméret függőséget mutatnak, és a kisebb palládiumrészecskéket tartalmazó 1,39 % Pd-MCM-katalizátoron gyorsabban játszódik le a reakció. Ugyanakkor a but-3-in-1-ol a minták fémtartalmától és annak részecskeméretétől függetlenül alakul át a megfelelő olefinné.

A Pd-B/MCM- és Pd/Cabosil-katalizátor aktivitása a terminális alkinek átalakításában jelentékeny mértékben alulmarad a Pd-MCM mintákéival szemben (33. táblázat). Az alacsony konverzió értékek miatt egyértelműen nem állapíthatjuk meg a katalizátorok pontos szelektivitását, de általánosságban elmondhatjuk, hogy szelektív katalizátorok.

Katalizátor ^a	Alkin	w	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	S _{alkén} [%]	S _{alkán} [%]
1,39 % Pd-MCM ^b	fenilacetilén	14566	12,9	58,1	94,4	5,6
5,85 % Pd-MCM ^c	fenilacetilén	9568	5,1	56,4	84,1	15,9
1,39 % Pd-MCM ^d	but-3-in-1-ol	6838	6,0	91,8	100	0
5,85 % Pd-MCM ^d	but-3-in-1-ol	4729	2,5	93,1	100	0

32. Táblázat Terminális alkinek hidrogénezése.

w – kezdeti reakciósebesség [cm³ H₂ min⁻¹ g Pd⁻¹], a – katalizátor mennyisége: 5 x 10⁻³ g, T = 25 °C, p = 10⁵ Pa, S: Pd = 2000, reakcióidő: **b** - 30 min, **c** - 45 min, **d** - 80 min, *s* – szelektivitás

Fenilacetilén esetében mindkettő szelektívebbnek mutatkozik, míg a but-3-in-1-ol esetében csak a Pd/Cabosil mintánál, hasonlóan a Pd-MCM mintákhoz, keletkezik melléktermék nélkül a but-3-én-1-ol. Ezzel szemben a Pd-B/MCM mintán már 4,1 % konverzió mellett 2,9 % telített alkohol keletkezik. Hidrogenolízist egyik esetben sem tapasztaltunk.

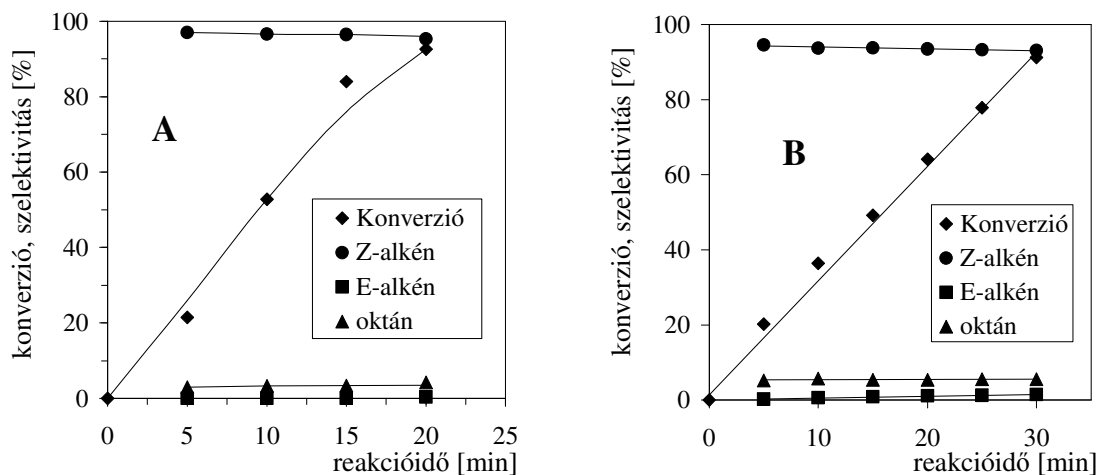
Katalizátor ^a	Alkin	w	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	S _{alkén} [%]	S _{alkán} [%]
Pd-B/MCM ^b	fenilacetilén	849	3,7	15,4	99,8	0,2
Pd/Cabosil ^b	fenilacetilén	2818	1,1	27,1	99,6	0,4
Pd-B/MCM ^c	but-3-in-1-ol	446	1,9	4,1	97,1	2,9
Pd/Cabosil ^c	but-3-in-1-ol	1384	0,5	4,2	100	0

33. Táblázat Terminális alkinek hidrogénezése.

w – kezdeti reakciósebesség [cm³ H₂ min⁻¹ g Pd⁻¹]; a – katalizátor mennyisége: 5 x 10⁻³ g, T = 25 °C, p = 10⁵ Pa, S: Pd = 2000; **b** – reakcióidő: 45 min; **c** – reakcióidő: 60 min, *s* – szelektivitás

A katalizátorok diszubsztituált alkinek szelektív hidrogénezési reakciójában mutatott tulajdonságainak meghatározására kétféle alkint használtunk, az 1-fenilbut-1-int és az okt-4-int. A 42. ábra az okt-4-in szelektív hidrogénezését mutatja. Mindkét katalizátor aktív, 20 perces reakcióidő alatt 91–93 %-os konverzióval játszódik le a reakció. A (Z)-okt-4-én szelektíven képződik a folyamatban, az *E*-izomer képződése jelentéktelen mértékű (<1,5 %) és csak ~50 %-os konverzióval detektálható először. A túlhidrogénezés mértéke kicsivel nagyobb (4–6 % között), azonban még mindig kisebb, mint amit más katalizátorok esetében hasonló körülmények között megfigyeltek [241]. Az, hogy az oktán képződése korábban kezdődik, mint az (*E*)-okt-4-éné, arra enged következtetni, hogy a *transz*-izomer a *Z*→*E* izomerizációval keletkezik a katalizátoron. Bár a korábbi tanulmányoknak ez ellentmond [242, 243], azonban Douglas és

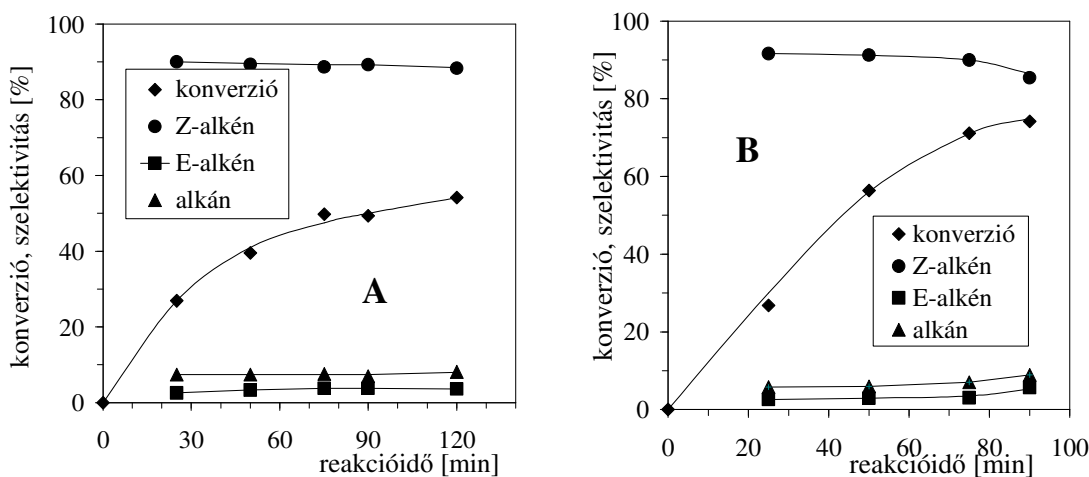
Rabinovitch, illetve Mann és Khulbe publikáltak a palládiumkatalizátorokon lejátszódó Z→E izomerizációra vonatkozó megfigyeléseket [244, 245].



42. ábra Az okt-4-in hidrogénezése 1,39 % (A) és 5,85 % (B) Pd-MCM-katalizátoron.
 $m = 5 \cdot 10^{-3}$ g, $T = 25^\circ\text{C}$, $p = 10^5$ Pa, alkin : Pd = 2000

Az okt-4-in szelektív-hidrogénezési görbéjének lefutása mindkét katalizátor esetében hasonló. A kisebb részecske méretű és a hordozó felületén kevesebb palládiumot tartalmazó 1,39 % Pd-MCM mintán a kezdeti reakciósebessége 1,6-szor nagyobb, mint az 5,85 % Pd-MCM minta esetében.

Korábbi vizsgálatok tapasztalatai alapján az 1-fenilbut-1-in diszubsztituált alkin szelektív hidrogénezését alkin : Pd = 1000 arány alkalmazása mellett végeztük el.



43. ábra Az 1-fenilbut-1-in hidrogénezése 1,39 % (A) és 5,85 % (B) Pd-MCM-katalizátoron.
 $m = 5 \cdot 10^{-3}$ g, $T = 25^\circ\text{C}$, $p = 10^5$ Pa, alkin : Pd = 1000

A 43. ábra konverzió görbéi jól szemléltetik, hogy az 5,85 % Pd-MCM-katalizátor (**B**) jóval aktívabb, mint az 1,39 % Pd-MCM minta (**A**) (a 75. percben 71,1 %, illetve 49,8 % a konverzió). Azonban a *Z*-szelektivitás nagyon hasonló, a reakcióidőtől függően 86–92 % között változik. A melléktermékek képződése az okt-4-in hidrogénezésével ellentétben szimultán folyamat. A katalizátorokon *E*-izomer keletkezése azonos mértékű, azonban a reakcióidő növelésével az 5,85 % Pd-MCM-katalizátoron a 75. perctől, kis mértékben (1–2 %-kal) csökken, miközben az alkán mennyisége növekedik. Ez azt sugallja, hogy az *E*-izomer a *Z*→*E* folyamat következtében keletkezik. A kezdeti sebességeket és a TOF értékeket a 34. táblázatban foglaltuk össze.

Hasonlóan a terminális alkinek szelektív hidrogénezési reakcióiban tapasztaltakkal, a Pd-MCM-katalizátorok között jelentékeny különbség figyelhető meg mind az *R*, mind a TOF értékeiben. A kezdeti sebességek értékei a 1,39 % Pd-MCM-katalizátoron határozottan nagyobbak mindkét szubsztrát esetében. Különbséget a terminális alkinekkel szemben az 1-fenilbut-1-in esetében tapasztalhatunk. A reakció előrehaladtával az 5,85 % Pd-MCM-katalizátor rendelkezik nagyobb aktivitással. Azonos konverzió mellett mindkét katalizátor azonos szelektivitással rendelkezik. Ez azt mutatja, hogy a folyamat szelektivitása a részecskemérettől független, amelyet már több más típusú palládiumkatalizátoron megfigyeltek [246,247,248].

Katalizátor	Alkin	w	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	<i>s</i> _(Z) ^c [%]	<i>s</i> _(E) ^c [%]	<i>s</i> _{alkán} ^c [%]	Y ^g
1,39 % Pd-MCM ^{a,b}	okt-4-in	20818	18,4	92,6	95,1	0,4	4,3	0,996
5,85 % Pd-MCM ^{a,c}	okt-4-in	12919	6,9	61,3	93,1	1,4	5,5	0,985
1,39 % Pd-MCM ^{d,e}	1-fenilbut-1-in	7742	6,9	54,1	88,3	3,6	8,1	0,961
5,85 % Pd-MCM ^{d,f}	1-fenilbut-1-in	5194	2,8	56,4	91,2	2,9	5,9	0,969

34. Táblázat Diszubsztituált alkinek hidrogénezése 1,39 % és 5,85 % Pd-MCM katalizátorokon.

w – kezdeti reakciósebesség [cm³H₂ min⁻¹g Pd⁻¹]; **a** – katalizátor mennyisége: 5 x 10⁻³ g, T = 298 K, p = 10⁵ Pa, S: Pd = 2000; **b** – reakcióidő: 20 min; **c** – reakcióidő: 30 min; **d** – katalizátor mennyisége: 5 x 10⁻³ g, T = 25 °C, p = 10⁵ Pa, S: Pd = 1000; **e** – reakcióidő: 120 min; **f** – reakcióidő: 50 min; **g** – Y = *s*_(Z)/*s*_(Z+E); *s* – szelektivitás

A Pd-MCM-katalizátorok hatékonyak és szeteroszelektívek a diszubsztituált alkinek szelektív hidrogénezési reakcióiban. A katalizátorok kisebb aktivitása az aromás 1-fenilbut-1-in

esetében szterikus tényezőkkel magyarázható, ami miatt a molekula az aktív Pd-felületen az alifás alkinekkal szemben gyengébben kemisorbeálódik [249].

A további két, összehasonlításként használt katalizátor katalitikus tulajdonságait a diszubsztituált alkinek szelektív hidrogénezési reakcióiban a 35. táblázatba foglaltuk. Mind a Pd-B/MCM-, mind a Pd/Cabosil-katalizátor kisebb aktivitással rendelkezik a Pd-MCM-katalizátorokkal szemben. A legkisebb aktivitást a Pd-B/MCM minta mutatja. Szelektivitásokban nem találunk eltérést és a kísérleti adatok megerősítik, hogy a reakció szelektivitása részecskemérettől független. Ugyanakkor a Pd-MCM minták fajlagos aktivitása csökken a diszperzitás növekedtével, amely megegyezik az irodalmi tapasztalatokkal [169, 250, 251].

Katalizátor	Alkin	w	TOF [s ⁻¹]	Konverzió [%]	$s_{(Z)}^c$ [%]	$s_{(E)}^c$ [%]	$s_{alkán}^c$ [%]	Y ^d
Pd-B/MCM ^a	okt-4-in	1539	6,6	29,1	97,0	0	2,9	1,000
Pd/Cabosil ^a	okt-4-in	2906	1,1	55,0	96,7	0,1	3,2	0,999
Pd-B/MCM ^b	1-fenilbut-1-in	614	2,6	24,1	96,6	1,3	2,1	0,987
Pd/Cabosil ^b	1-fenilbut-1-in	2632	1,0	48,4	95,4	1,6	3,0	0,983

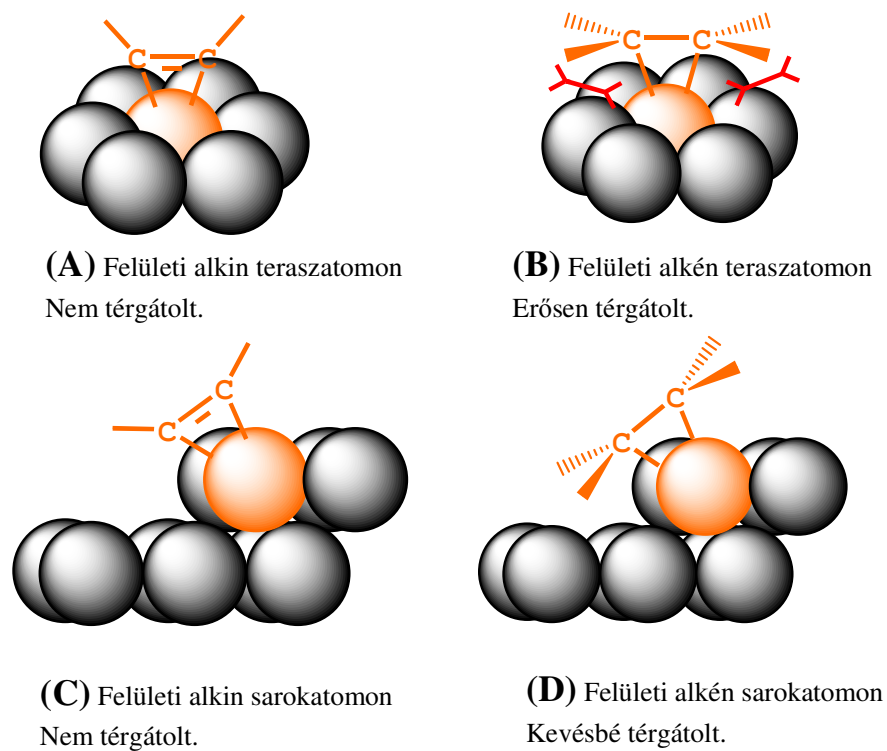
35. Táblázat Diszubsztituált alkinek hidrogénezése Pd-B/MCM- és Pd/Cabosil-katalizátorokon.

w – kezdeti reakciósebesség [cm³H₂ min⁻¹g Pd⁻¹]; **a** – katalizátor mennyisége: 5 · 10⁻³ g, T = 25 °C, p = 10⁵ Pa, S: Pd = 2000, reakcióidő: 20 min; **b** – katalizátor mennyisége: 5 · 10⁻³ g, T = 25 °C, p = 10⁵ Pa, S: Pd = 1000, reakcióidő: 75 min; **c** – alkén szelektivitás 20 % konverzió mellett; **d** – Y = S_(Z)/S_(Z+E), 20% konverzió mellett; *s* – szelektivitás

A Pd-MCM-katalizátorok túlnyomórészt 5 nm-nél nagyobb palládiumrészecskéket tartalmaznak, ezért azok felületén a legtöbb palládiumatom nagy koordinációjú teraszatom. A teraszatomok a túlhidrogénezési reakcióban térgátoltság miatt erősen csökkent aktivitásúak (44. ábra B). Ugyanakkor a teraszatomok különösen szelektívek a Z-alkének képződésében. A sarok és lépcsőatomok, amelyek száma növekedik a palládiumrészecskék méretének csökkenésével, már kevésbé szelektívek a Z-alkén keletkezésében, mivel felületükön már könnyebben kemisorbeálódhat az alkén, amelynek eredményeként a túlhidrogénezett alkán is képződhet (44. ábra D).

A Pd-MCM-katalizátorok fajlagos aktivitásai azonosak: diszubsztituált alifás alkin > terminális aromás alkin > diszubsztituált alifás alkin > diszubsztituált aromás alkinol. Az aromás alkinek reaktivitása korábbi tanulmányokkal megegyezik [252] és az alkinol relatív alacsony kezdeti aktivitása a hidroxilcsoport kemisorpciót gátló hatása okozhatja. A kísérleti adatok azt

mutatják, hogy – a nagy részecskeméretek ellenére – mindkét Pd-MCM katalizátor igen aktív és szelektív katalizátora mind a terminális, mind a diszubsztituált alkinoknak.



44. ábra Hipotetikus felületi intermedierek kölcsönhatásai terasz- és sarokatomokkal Maier nyomán [253]

10 Összefoglalás

Célként hordozós palládiumkatalizátorok előállítását és azok szén–szén kapcsolási illetve szelektív hidrogénezési reakciókban mutatott tulajdonságainak vizsgálatát tűztük ki.

A katalizátorok előállításához 4 különböző eljárást választottunk:

- (i) Fém palládium leválasztása amorf szilikagél felületére immobilizált Si–H (szililhidrid) funkcióval (Pd-SiO₂).
- (ii) Nátrium-tetrahidrido-borátos redukcióval strukturált MCM-41 és SBA-15 szerkezetek felhasználásával (Pd-B/MCM és Pd-B/SBA).
- (iii) Palládium immobilizálása MCM-41-váz szintézisével egyidőben (Pd-MCM).
- (iv) Palládium rögzítése montmorillonit hordozón ioncserével illetve interkalációs módszerrel (Pd-montm1 és Pd-montm2).

A fent felsorolt eljárásokkal tizenhét közepes és nagy fajlagos felületű (50–1100 m²/g), különböző palládiumtartalmú és morfológiájú katalizátormintát állítottunk elő. A minták szerkezeti (strukturáltság mértéke) és morfológiai tulajdonságait XRD, TEM , N₂- és H₂-szorpció, ICP-AES és CP-MAS NMR módszerekkel vizsgáltuk.

Az immobilizált szililhidrid funkcióval (Pd-SiO₂) közepes fajlagos felületű (370–450 m²/g) palládiumtartalmú minták készíthetők, amelyeken a palládiumrészecskék felületi funkciós csoportoktól függően különböző, de szűk mérettartományban növekedtek.

A nátrium-tetrahidrido-borátos redukcióval készített Pd-B/MCM és Pd-B/SBA minták esetében a felhasznált strukturált szerkezetek az eljárás hatására nagy mértékben degradálódnak olyannyira, hogy az MCM-41-váz teljesen elveszíti szabályos szerkezetét. Ennek megfelelően nagymértékben lecsökken a minták fajlagos felülete is. A hordozón viszonylag széles tartományban, nagyméretű Pd-részecskék keletkezését tapasztaltuk.

A Pd-MCM minták esetében a palládium tartalommal arányosan csökkenő, de nagy fajlagos felületű katalizátorok állíthatók elő. Az eljárás során a minták megőrizték szabályos szerkezetüket. A keletkezett Pd-részecskék méretei széles mérettartományban helyezkednek el, függetlenül a Pd tartalomtól.

Az ioncserével és a [Pd(OH)₄]²⁺ ionok interkalálásával a montmorillonit 25 % illetve 38 % ioncserélőkapacitásának megfelelő palládiumtartalmú mintákat készítettünk.

A minták katalitikus tulajdonságait a Heck és a Suzuki–Miyaura szén–szén kapcsolási reakciókban, illetve alkinek szelektív hidrogénezési reakcióiban vizsgáltuk.

A Heck-reakcióban a Pd-SiO₂ minták aktivitása a felületi funkciós csoportok minőségétől és számától függően változott és mind közül a Pd-SiO₂Ph volt a legaktívabb. Jód- és aktivált brómszármazékok mellett kielégítő aktivitást mutattak (4-brómacetofenon és 4-brómnitrobenzol); a katalizátorokon az *E*-izomer nagy szelektivitással keletkezik, ugyanakkor elektronban gazdag olefinek esetében a kationos reakcióút válik kedvezményezetté, ezért ezen alkének esetében az α -kapcsolt termékek keletkezését tapasztaltuk. A felületi funkciós csoportok Pd leválasztására és a Heck-reakcióra gyakorolt hatására irányuló további vizsgálataink nem adtak egyértelmű eredményeket.

A Pd-MCM minták aktivitása jelentős mértékben felülmúlta a hibrid hordozós Pd-SiO₂ mintákéit. Alkalmas reakciókörülmények megválasztásával magas aktivitást mutatnak dezaktivált brómbenzol származékokkal (4-brómanizol, 1-bróm-4-klórbenzol, 1,4-dibrómbenzol) reakciójában.

A montmorillonit hordozós Pd-montm katalizátorok kimagaslóan magas aktivitással rendelkeztek. Ezek a katalizátorok kis koncentrációban alkalmazhatók (0,005 mol%) és nem csak dezaktivált brómbenzol, hanem aktivált klórszármazékok átalakításában is sikeresen használhatók, sőt még a klórbenzol–sztirol reakcióban is tapasztaltunk kismértékű átalakulást.

A Heck-reakcióban vizsgáltuk a katalizátorok újrafelhasználhatóságát. A Pd-SiO₂Ph minta 3–4 alkalommal felhasználást követően elveszíti aktivitását. A Pd-montm típusú katalizátorok ionos tulajdonságuk révén a 2–3 felhasználás során veszítik el aktivitásukat.

Az előző két katalizátor típussal szemben a Pd-MCM minták egyedülállóan akár 20 alkalommal is felhasználhatók voltak, miközben a katalizátorok aktivitásában nem tapasztaltunk változást. Ilyen tartósan magas aktivitással rendelkező katalizátort az irodalomban korábban és azóta sem írtak le.

Alkinek szelektív hidrogénezési reakciójában a Pd-MCM minták nagy aktivitással és szelektivitással rendelkeznek. A minták reaktivitása diszubsztituált alifás alkin > terminális aromás alkin > diszubsztituált alifás alkin > diszubsztituált aromás alkinol sorrend szerint változik. Diszubsztituált alkinok hidrogénezésekor magas szelektivitással (88–95 %) keletkezik a

megfelelő *Z*-alkén. A reakciógörbék lefutása szerint az *E*-alkén a $Z \rightarrow E$ izomerizáció következtében keletkezik. A Pd-MCM-katalizátorokon kimagasló szelektivitással a hidroxialkinek 100 %-os mértékben alakíthatók át hidroxialkénekké, azaz a hidroxilcsoport hidrogenolízise nem megy végbe. Ezzel szemben a Pd-B/MCM minták alacsony reaktivitást és szelektivitást mutattak a hidrogénezési reakciókban.

A négy módszerrel készült katalizátorok közül a Pd-MCM típusú katalizátorok az általunk vizsgált Heck-, Suzuki- és szelektív hidrogénezési reakciókban nagy aktivitással és szelektivitással rendelkeztek.

11 Summary

The aim of my research project was to prepare supported palladium catalysts and test them in carbon–carbon cross-coupling reactions and selective hydrogenations.

Four methods have been chosen for catalyst synthesis:

- (i) Deposition of palladium on organically modified silica surfaces by immobilized silyl hydride (Si–H) function (Pd-SiO₂).
- (ii) Deposition of palladium through reduction with NaBH₄ onto SBA-15 and MCM-41 silica materials (Pd-B/MCM and Pd-B/SBA).
- (iii) Immobilization of palladium with the simultaneous synthesis of MCM-41 silica (Pd-MCM).
- (iii) Montmorillonite-supported Pd catalysts made by ion exchange (Pd-montm1) or intercalation (Pd-montm2).

By using these procedures seventeen palladium-loaded catalysts have been prepared with moderate to high specific surface areas (50–1100 m²/g), different palladium contents and morphologies. The structure and the morphology of the samples were determined by XRD, TEM, N₂ sorption, H₂ chemisorption, ICP-AES and CP-MAS NMR methods.

Catalysts made by using silica with immobilized silyl hydride function (Pd-SiO₂) had medium specific surface area (370–450 m²/g). The palladium particle size distribution of the as-prepared samples changed slightly depending on the type of the surface functional group.

The ordered structure of the support silica materials of the Pd-B/MCM and Pd-B/SBA catalysts synthesized by reduction with sodium tetrahydridoborate strongly degraded; in the case of MCM-41 the organized structure collapsed. The specific surface area, consequently, decreased significantly. Relatively large particles with wide particle size distribution were formed.

The Pd-MCM samples have large specific surface area, which decreases with increasing palladium content. The MCM-41 material retained the regular structure during synthesis. The size of palladium particles did not change proportionally with Pd content.

The Pd content of Pd-montm catalysts made by ion exchange and intercalation of $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2+}$ ions was found to be proportional with the ion-exchange capacity of montmorillonite.

The catalyst performance of Pd-containing samples prepared and characterized have been studied in the Heck and the Suzuki–Miyaura carbon–carbon coupling reactions and the selective hydrogenation of alkynes.

The activity of the Pd-SiO₂ catalysts in the Heck reaction depends on the quality and the number of surface functional groups with Pd-SiO₂Ph exhibiting the highest activity. In addition to iodo and activated bromo derivatives the Pd-SiO₂ catalysts showed satisfying activity in the coupling of deactivated bromoarenes (4-bromoacetophenone, 4-bromonitrobenzene). The *E*-isomers are formed with high selectivity; however, electron-rich alkenes follow the cationic reaction route resulting in the formation α -coupled products. Additional studies to clarify the effect of surface functional groups on Pd deposition and the Heck reaction did not provide definite results.

The activity of Pd-MCM samples was significantly better than those of the hybrid-supported Pd-SiO₂ samples. These catalysts, under appropriate reaction conditions, showed high activity in the reaction of deactivated bromo derivatives (4-bromoanizole, 1-bromo-4-chlorobenzene, 1,4-dibromobenzene).

The montmorillonite-supported catalysts (Pd-montm) have superior activity. These catalysts can be applied in small concentration (0.005 mol%) and used successfully with both deactivated bromobenzenes and activated chloro derivatives. Moreover, a low activity in the coupling of chlorobenzene with styrene was also detected.

Catalyst recycling in the Heck reaction was also examined. Both Pd-SiO₂Ph and the Pd-montm catalysts lost activity after a few reuses. In sharp contrast, the Pd-MCM samples were reusable at least 20 times, without any detectable change in catalytic activity. Such long-lasting high activity was unprecedented in the literature.

The Pd-MCM samples showed high activity and selectivity in the hydrogenation of alkynes. The reactivity of the catalysts changes in the order disubstituted aliphatic alkyne > terminal aromatic alkyne > disubstituted aliphatic alkyne > disubstituted aromatic alkyne. The

corresponding *Z*-alkenes were obtained with high selectivity (88–95 %) in the hydrogenation of disubstituted alkynes. According to the reaction curves *E*-alkenes are formed by *Z* → *E* isomerization. Over Pd-MCM catalysts hydroxy-substituted alkynes can be transformed to the corresponding hydroxyalkenes with 100 % selectivity that is hydrogenolysis does not take place. Pd-B/MCM samples showed low reactivity and selectivity in the hydrogenation of alkynes.

Among the catalyst samples made by using the four synthesis methods, Pd-MCM catalysts exhibit high activity and selectivity in the Heck and Suzuki coupling as well as the selective hydrogenation of alkynes.

12 Irodalomjegyzék

- [S1] A. Papp, D. Tóth, Á. Molnár, *React. Kinet. Cat. Lett.*, 2006, **87**, 335
- [S2] Á. Molnár, A. Papp, K. Miklós, P. Forgó, *Chem. Commun.*, 2003, 2626
- [S3] A. Papp, K. Miklós, P. Forgó, Á. Molnár, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2005, **229**, 107
- [S4] A. Papp, G. Galbács, Á. Molnár, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 7725
- [S5] Á. Molnár, A. Papp, *Synlett*, 2006, **18**, 3130
- [S6] A. Papp, Á. Molnár, Á. Mastalír, *Appl. Catal. A, Gen.*, 289 (2005) 256–266
- [1] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, 4374
- [2] E. Negishi, L. F. Valente, Kobayashi, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 3298
- [3] J.K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 508
- [4] K.J. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **653**, 46
- [5] N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513
- [6] R.F. Heck, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 146
- [7] a) H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 1925, **221**, 444; b) W. Ponndorf, *Angew. Chem.*, 1926, **39**, 138; c) A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1925, **37**, 537, 871
- [8] R. Noyori et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7117
- [9] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 1146
- [10] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710
- [11] A. Tuel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 151
- [12] M. Kurk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Microporous Mater.*, 1997, **173**, 182
- [13] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024
- [14] Z. Jin, X. Wang, X. Cui, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **307**, 158
- [15] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834
- [16] J.S. Beck, US Patent 5057296
- [17] D. Zhao, J. F., Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548
- [18] A. Galarneau, M. Cangiotti, F. di Renzo, F. Sartori, M.F. Ottaviani, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 20202
- [19] Y. Muto, K. Esumi, K. Meguro and R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **120**, 162
- [20] Y. Huang and W.M.H. Sachtler., *Chem. Commun.*, 1997, 1181
- [21] D. Méhn, Z. Kónya, J. Halász, J.B. Nagy, B. Rác, A. Molnár, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A, Chem.*, 2002, **232**, 67
- [22] M.T. Anderson, J.E. Martin, J. Odinek, P. Newcomer, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 311
- [23] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 207
- [24] R.R. Sever, R. Alcala, J.A. Dumesic, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **66**, 53
- [25] X.S. Zhao, G.Q. Lu, X. Hu, *Chem. Commun.*, 1999, 1391
- [26] X. Hu, S.H. Qiao, X.S. Zhao, G.Q. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 862
- [27] H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, *Microporous Mater.*, 1997, **9**, 13

-
- [28] R.K. Jha, S. Shylesh, S.S. Bhoware, A.P. Singh, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **95**, 154
- [29] Y. Maki, T. Yasuhiro, I. Masakazu, *J. Catal.*, 1998, **178**, 207
- [30] K. Chaudhari, T.K. Das, P.R. Rajmohan, K. Lazar, S. Sivasanker, A. J. Chandwadkar, *J. Catal.*, 1999, **183**, 281
- [31] R. Chaudhari, R. Bal, D. Srinivas, A.J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **50**, 209
- [32] J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1998, 853
- [33] K.A. Utting, D.J. Macquarrie, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 591
- [34] B. Rác, M. Nagy, I. Pálkó, Á. Molnár, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2007, **316**, 152
- [35] B. Rác, Á. Molnár, P. Forgó, M. Mohai, I. Bertóti, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2006, **244**, 46
- [36] D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 329
- [37] D. V. Nadkarni, J. L. Fry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 997
- [38] J.J. Reed-Mundell, D. V. Nadkarni, J. M. Kunz, Jr., C. W. Fry and J. L. Fry, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1655
- [39] X.Y. Chen, M.H. Qiao, H.R. Hu, B. Liu, K.N. Fan, H.Y. He., *J. Catal.*, 2003, **220**, 254
- [40] X. Chen, H. Hu, B. Liu, M. Qiao, K. Fan, H. He, *J. Catal.*, 2003, **220**, 254
- [41] R.S. Chitnis, M. M. Sharma, *React. Funct. Polym.*, 1997, **32**, 93
- [42] A. Vaccari, *Catal. Today*, 1998, **41**, 53
- [43] J.R. Butruille, T.J. Pinnavaia, *Chem. Abstr.*, 1994, **120**, 308404
- [44] J.F. Knifton, N.J. Grice, *Chem. Abstr.*, 1992, **116**, 151136
- [45] J.R. Sanderson, J.F. Knifton, E.T. Marquis, *Chem. Abstr.*, 1993, **118**, 194935
- [46] J.F. Knifton, *Appl. Catal. A, Gen.*, 1994, **109**, 247
- [47] N.Jagtap, V. Ramaswamy, *Appl. Clay Sci.*, 2006, **33**, 89–98
- [48] L. Palombi, F. Bonadies, A. Scettri, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 1999, **140**, 47
- [49] L.K. Boudali, A. Ghorbel, H. Amri, F. Figueras, *C. R. Acad.Sci., Ser. IIC*, 2001, **4**, 67
- [50] V.R. Choudary, S.K. Jana, V.S. Narkhede, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2002, **235**, 207
- [51] V.R. Choudary, S.K. Jana, A.B. Mandale, *Catal. Lett.*, 2001, **74**, 95
- [52] T. Mitsudome, T. Umetani, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 1425
- [53] R. Mozingo, *Org. Synth.*, 1946, **26**, 77
- [54] K.W. Rosenmund, H Langer *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1923, **56**, 2262
- [55] Ruhrchemie Aktiengesellschaft, GB Patent, 1512497A
- [56] J. Kivihao, T. Hanaoka, Y. Kubata, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 1995, **101**, 25
- [57] P.C. L'Argentièrre, M.G. Caiñón, N.S. Fígoli, *Appl. Surf. Sci.*, 1995, **89**, 63
- [58] F. Zaho, B.M. Bhanage, M. Shirai, M. Arai, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 843
- [59] M. Wagner, K. Köhler, L. Djakovich, S. Weinkauf, V. Hagen, M. Muhler, *Topics Catal.*, 2000, **13**, 319
- [60] K. Shimizu, S. Koizumi, T. Hatamachi, H. Yoshida, S. Komai, T. Kodama, Y. Kitayama, *J. Catal.*, 2004, **228**, 141
- [61] T.H. Bennur, A. Ramani, R. Bal, B.M. Chanda, S.Sivasanker, *Catal. Commun.*, 2002, **3**, 493
- [62] A. Croma, H. García, A. Leyva, A. Primo, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2004, **257**, 77
- [63] R.K. Ramchandani, B.S. Uphade, M.P. Vinod, R.D. Wakharkar, V.R. Choudary, A. Sudali, *Chem. Commun.*, 1997, 2071
- [64] R. Srivastava, N. Venkatathri, D. Srinivas, P. Ratansamy, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 3649
- [65] A. Croma, H. García, A. Leyva, *Appl. Catal. A*, 2002, **236**, 179

-
- [66] C. Baleizão, A. Corma, H. García, A. Leyva, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 439
- [67] F.S. Zaho, R.X. Thou, X.M. Zheng, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2004, **211**, 139
- [68] A. Paul, J.H. Clark, *Green Chem.*, 2003, **5**, 635
- [69] Chih-An Lin, Fen-Tair Lou, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 7565
- [70] L.N. Lewis, R.J. Uriarte, N. Lewis, *J. Catal.*, 1991, **127**, 67
- [71] A. Behr, H. Schmodke, *Chem. Ing. Tech.*, 1993, **65**, 568
- [72] M.T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun.*, 1996, 1921
- [73] Á. Mastalir, Z. Károly, F. Berger, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2004, **269**, 161
- [74] L.F. Fieser, M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1961, 467. és 470. old.
- [75] J.R. Johnson, *Org. React.*, 1942, 226. és 233. old.
- [76] A. Michael, *J. Prakt. Chem.*, 1887, **2**, 349
- [77] R.A. Raphael, *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis*, Butterworth, London, 1955, 10. old.
- [78] A. Wurtz, *Ann. Chim. Phys.*, 1855, **44**, 275
- [79] a) R. Fittig, *Ann.*, 1859, **110**, 17; b) G.M. Robertson, in: B.M. Trost, I. Fleming, szerk. *Comprehensive Organic Synthesis* Vol. 3, G. Pattenden, kötet szerk. Pergamon Press, Oxford, 1991, 563. old.
- [80] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1869, **2**, 422.
- [81] F. M. Menger, X. Y. Chen, S. Brocchini, H. P. Hopkins, D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6600
- [82] W. Chodkiewicz, J.S. Alhowalin, P. Cadiot, A. Wilemort, *Compt. Rend.*, 1957, **245**, 322
- [83] L. Gattermann, J. A. Koch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1897, **30**, 1622;
- [84] F. Ullmann, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 1904, **332**, 38
- [85] C. Friedel, J.M. Crafts, *Compt. Rend.*, 1877, **84**, 1392, 1450
- [86] C.C. Price, *Org. React.*, 1946, **3**, 1
- [87] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4374
- [88] R.J. Corriu, J.P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 144
- [89] T. H. Riermeier, A. Zapf, M. Beller, *Topics Catal.*, 1997, **4**, 301
- [90] J.R. Fritch, M. Aslam, D.E. Rios, J.C. Smith (Hoechst Celanese Corporation), WO Patent 9640608
- [91] A. Zapf, M. Beller, *Topics Catal.*, 2002, **19**, 101
- [92] R.-F. Chen, Q.-L. Fan, S.-J. Liu, R. Zhua, K.-Y. Pu, W. Huang, *Synth. Met.*, 2006, **156**, 1161
- [93] P.-H. Aubert, L. Beouch, F. Tran-Van, O. Stephan, C. Chevrot, *Synth Met.*, 2006, **156**, 898
- [94] C. Amatore, F. Pfluger, *Organometallics*, 1990, **9**, 2276
- [95] A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics*, 1995, **14**, 1810
- [96] A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **270**, 115
- [97] N.J. Whitcombe, K.K. Hii, S.E. Gibson, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 7449
- [98] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 2
- [99] W. Cabri, I. I. Candiani, A. Bedeschi, S. Penco, R. Santi, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 1481
- [100] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1417
- [101] J. Mo, L. Xu, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 751
- [102] R.J. Deeth, A. Smith, K.K. Hii, J.M. Brown, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 3229
- [103] P.J. Stang, M.H. Kowalski, *J Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 3356
- [104] A. Suzuki, In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, F. Diederich, P.J. Stang, Eds, Wiley-VCH, Weinheim, 1988, **Chap. 2**, 49.

-
- [105] C.R. LeBlond, A.T. Andrews, Y. Sun, J.R. Sowa, Jr., *Org. Lett.*, 2001, **3**, 1555
- [106] R. Grigg, P. Fretwell, C. Meerholtz, V. Sridharan, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 359
- [107] H. Zhang, K.S. Chan, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 1043
- [108] T. Watanabe, N. Miyaoura, *Synlett*, 1992, 207
- [109] M. Catellani, G.P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **286**, C13
- [110] J.H. Lee, E.S. Park, C.M. Yoon, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 8311
- [111] K. Ohrai, K. Kondo, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 11737
- [112] F. Zhao, M. Shirai, Y. Ikushima, M. Arai, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2002, **180**, 211
- [113] L. Bai, J-X. Wang, Y. Zhang, *Green Chem.*, 2003, **5**, 615
- [114] T. Jeffrey, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 3051
- [115] M. Beller, K. Kühlein, *Synlett*, 1995, 441
- [116] M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 2554
- [117] T.I. Wallow, B.M. Novak, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 5034
- [118] T. Watanabe, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Synlett*, 1992, **57**, 379
- [119] C.Yi, R. Hua, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 2573
- [120] J.C. Bussolari, D.C. Rehborn, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 965
- [121] T. Jeffrey, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 2667
- [122] L.M. Klingensmith, N.E. Leadbeater, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 765
- [123] Y. Sato, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Chem. Lett.*, 1990, 1953
- [124] H. Chaumeil, S. Signorella, C. Le Drian, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 9655
- [125] R. Yoneda, Y. Sakamoto, Y. Oketo, K. Minami, S. Harusawa, T. Kurihara, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 3749
- [126] W.A. Hermann, C. Brossmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 1995, **103**, 133
- [127] M. Portnoy, Y. Ben-David, I. Rouso, D. Milstein, *Organometallics*, 1994, **13**, 3465
- [128] K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2123
- [129] A.F. Littke, G. C Fu, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 10
- [130] A.J. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **258**, 101
- [131] M. Beller, A. Zapf, *Synlett*, 1998, 792
- [132] W.A. Hermann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T.H. Reirmeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1357
- [133] W.A. Hermann, V.P.W. Bohm, C.P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **576**, 23
- [134] a) D.A. Albison, R.B. Bedford, P.N. Scully, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 9793; M. Ohff, A. Ohff, D. Milstein, *Chem. Commun.*, 1999, 357; b) S. Iyer, C. Ramesh, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 8981
- [135] M. Ohff, A. Ohff, M.E van der Boom, D.J. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11687
- [136] D. Morales-Morales, R. C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R.E Cramer, C.M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta.*, 2000, **300**, 958
- [137] W.A. Hermann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G.R.J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2371
- [138] A. Suzuki, *J. Org. Chem.*, 1999, **576**, 147
- [139] S.-Y. Liu, M.J. Cho, G.C. Fu, *Chem. Commun.*, 2001, 2408
- [140] R.B. Bedford, *Chem. Commun.*, 2003, 1787
- [141] M. Shi, H.-X. Qian, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 4949
- [142] M. Julia, M. Duteil, C. Grard, E. Kuntz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 2791

-
- [143] C.-M. Andersson, A. Hallberg, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 4257
- [144] K. Kenada, M. Higuchi, T. Imanaka, *J. Mol. Catal.*, 1990, **63**, L33
- [145] C.P. Mehnert, J.Y. Ying, *Chem. Commun.*, 1997, 2215
- [146] R. Srivastava, N. Venkatathri, D. Srinivas, Ratnasamy, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 3649
- [147] B.M. Choudary, S. Madhi, N.S. Chowdari, M.L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14127
- [148] L. Djakovitch, H. Heise, K. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **584**, 16
- [149] R.S. Varma, K.P. Naicker, P.J. Liesen, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2075
- [150] M. Beller, H. Fischer, K. Kühlen, C.-P. Reisinger, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **520**, 257
- [151] M.T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun.*, 1996, 1921
- [152] M.T. Reetz, J.G. de Vries, *Chem. Commun.*, 2004, 1559
- [153] S.S. Pröckl, W. Kleist, K. Köhler, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 9855
- [154] C.L. LeBlond, A.T. Andrews, Y. Sun, A.R. Sowa, Jr., *Org. Lett.*, 2001, **10**, 1555
- [155] R.G. Heidenreich, K. Köhler, J.G.E. Krauter, J. Pietsch, *Synlett*, 2002, **7**, 1118
- [156] G. Zhang, *Synthesis*, 2005, **4**, 537
- [157] H. Bulut, L. Artok, S. Yilmaz, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 289
- [158] L. Artok, H. Bulut, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 3881
- [159] K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11572
- [160] S. Paul, J.H. Clark, *Green Chem.*, 2003, **5**, 635
- [161] S. Tandukar, A. Sen, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2007, **268**, 112
- [162] F. Lu, J. Ruiz, D. Astruc, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 9443
- [163] A. Alimardanov, L.S. van de Vondevoort, A.H.M. de Vries, J.G. de Vries, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 1812
- [164] M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, 2002, **209**, 225
- [165] S. MacQuarrie, J.H. Horton, J. Barnes, K. McEleney, H-P. Loock and C.M. Crudden, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3279
- [166] L. Kniel, O. Winter, K. Stark, *Ethylene: Keystone to the Petrochemical Industry*, Marcel Dekker, New York, 1980
- [167] P.E. Bagget, *Petroleum Technol. Quart.*, 1998, **7**
- [168] D.E. Gross, St. Charles, R. Libers, US Patent 3859377
- [169] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2001, **173**, 185
- [170] S. Arctander, *Perfume and Flavour Chemicals (Aroma Chemicals) II.*, No. 2053, Publ. Bynthe author, Montclair, Ny, USA, 1969
- [171] C.A. Henrick, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 1845
- [172] E.J. Corey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 455
- [173] L.P. Somogyi, *Chem. Ind.*, 1996, 170
- [174] W.T. Tysoe, G.L. Nyberg, R.M. Lambert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 623
- [175] W.T. McGown, C. Kemball, D.A. Whan, *J. Catal.*, 1978, **51**, 173
- [176] A.S. Al-Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1979, **175**, 1900
- [177] M. Bartók, J. Czombos, K. Felföldi, L. Gera, Gy. Göndös, Á. Molnár, F. Notheisz, I. Pálkó, Gy. Wittmann, Á. Zsigmond, *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*, Wiley, Chichester, 1985, 3. és 4. fejezet
- [178] A.N.R. Bos, K.R. Westerterp, *Chem. Eng. Process.*, 1993, **32**, 1

-
- [179] H. Molero, B.F. Bartlett, W.T. Tysoe, *J. Catal.*, 1999, **181**, 49
- [180] A. Sandell, A. Beutler, A. Jaworowski, M. Wiklund, K. Heister, R. Nyholm, J.N. Andersen, *Surf. Sci.*, 1998, **415**, 411
- [181] H. Hoffmann, F. Zaera, R.M. Ormerod, R.M. Lambert, J.M. Yao, D.K. Saldin, L.P. Wang, D.W. Benett, W.T. Tysoe, *Surf. Sci.*, 1992, **268**, 1
- [182] D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-Verduraz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1996, **133**, 637
- [183] D. Duca, F. Frusteri, A. Parmaliana, G. Deganello, *Appl. Catal. A, Gen.*, 1996, **146**, 269
- [184] H.R. Adúriz, P. Bodnariuk, M. Dennehy, C.E. Gigola, *Appl. Catal.*, 1990, **58**, 227
- [185] S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude, *Appl. Catal.*, 1988, **36**, 307
- [186] T. Kitamura, M. Sugeta, G. Sakata, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999, **121**, 427
- [187] V. Poncet, *Adv. Catal.*, 1983, **32**, 149
- [188] L. Gucci, A. Sárkány, in: J.J. Spivey, S.K. Agarwal, Senior Reporters, *Catalysis*, Vol. 11, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, 1994, 318. old.
- [189] W. Palczewska, A. Jabłoński, Z. Kaszkur, G. Zuba, J. Wernisch, *J. Mol. Catal.*, 1984, **25**, 307
- [190] T. Mallat, S. Szabó, J. Petró, *Appl. Catal.*, 1987, **29**, 117
- [191] C.M. Pradier, M. Mazina, Y. Berthier, J. Oudar, *J. Mol. Catal.*, 1994, **89**, 211
- [192] R.K. Nandi, R. Pitchai, S.S. Wong, J.B. Cohen, R.L. Burwell Jr., J.B. Butt, *J. Catal.*, 1981, **70**, 298
- [193] S.J. Thomson, G. Webb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 526
- [194] L. Yayun, Z. Ying, M. Xuern, in: *Proceedings, Joint Meeting Chem. Eng. Chem. Ind. Eng. Soc. China and Am. Inst. Chem. Eng.*, Beijing, 1982
- [195] S. Szabó, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1991, **10**, 207
- [196] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today*, 1995, **24**, 143
- [197] T. Mallat, A. Baiker, *Top. Catal.*, 1995, **8**, 115
- [198] Z. Bodnar, T. Mallat, I. Bakos, S. Szabo, Z. Zsoldos, Z. Schay, *Appl. Catal. A*, 1993, **102**, 105
- [199] H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth. Coll. Vol.*, 1973, **5**, 880
- [200] G. Del Angel, J.L. Benitez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1994, **94**, 409
- [201] J.P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Appl. Catal.*, 1983, **6**, 41
- [202] J.P. Boitiaux, J. Cosyns, M. Derrien, G. Léger, *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, 1985, **64**, 51
- [203] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, J.P. Boitiaux, P. Marecot, J. Cosyns, F. Verna, *Adv. Catal.*, 1990, **37**, 299
- [204] M. Bartók, J. Czombos, K. Felföldi, L. Gera, Gy. Göndös, Á. Molnár, F. Notheisz, I. Pálínkó, Gy. Wittmann, Á. Zsigmond, *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*, Wiley, Chichester, 1985 (Chapters 3 and 4).
- [205] D. V. Nadkarni, J. L. Fry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 997
- [206] J. J. Reed-Mundell, D. V. Nadkarni, J. M. Kunz, Jr., C. W. Fry, J. L. Fry, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1655
- [207] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 207
- [208] D. Zhao, H. Qisheng, F. Jianglin, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6024
- [209] Á. Mastalir, Z. Király, *J. Catal.*, 2003, **220**, 372
- [210] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3767

-
- [211] E.F. Vansat, P. Van Dr Voort, K.C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, Amsterdam, 1997, 9. fejezet
- [212] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Colloids Surfaces A*, 2001, **187-188**, 11
- [213] R. Schmidt, M. töcker, E. Hansen, D. Akporiaye, O. H. Ellestad, *Microp. Mater.* 1995, **3**, 443
- [214] D. Das, J.-F. Lee, S. cheng, *J. Catal.*, 2004, **223**, 152
- [215] M. Thommes, R. Köhn, M. Fröba: *Applied Surf. Sci.*, 2002, **196**, 239
- [216] S. E. Daparkar, S. K. Balamadi, P. Selvam: *Catal. Today.*, 2001, **68**, 63
- [217] M. Grün, K.K Unger, A. Matsimuto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 207
- [218] C. Yang, P. Liu, Y. Ho, C. Chiu, K. Chao, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 275
- [219] M. Kurk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C. Hyun Ko, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 292
- [223] T. Jeffery, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 10113
- [224] A.H.M. De Vries, F.J. Parlevilet, L. Scmieder-van de Vondervoort, J.H.M. Mommers, H.J.W Henderickx, M.A.M. Walet, J.G. de Vries, *Adv. Synt. Catal.*, 2002, **344**, 996
- [225] M.T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 165
- [226] K. Köhler, R.G. Heidenreich, J.G.E. Krauter, J. Pietsch, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 622
- [227] M.T. Reetz, E. Westermann, R. Lohmer, G. Lohmer, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 8449
- [228] A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2001, **173**, 249
- [229] R.G. Heidenreich, J.G.E. Pietsch, K. Köhler, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2002, **182-183**, 499
- [230] F.Y. Zaho, M. Shirai, M. Arai, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 2000, **154**, 39
- [231] F.Y. Zaho, M. Shirai, M. Arai, *J. Catal.*, 2000, **194**, 479
- [232] S. Mukhopadhyay, G. Rothenberg, A. Joshi, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, **344**, 348
- [233] N.T.S. Phan, M. Van Der Sluys, C.W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 609
- [234] W. Kleist, S.S. Pröckl, K. Köhler, *Catal. Lett.*, 2008, **125**, 197
- [235] M. Crocker, R.H.M. Herold, *J. Mol. Catal.*, 1991, **70**, 209
- [236] M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels, G. Van Tandeloo, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, 2002, **209**, 225
- [237] W. Palczewska, *Adv. Catal.*, 1975, **24**, 245
- [238] G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, S. Enzo, G. Navazzio, *J. Catal.*, 1982, **76**, 405
- [239] L. Guzzi, Z. Schay, Gy. Stefler, L.F. Liotta, D. Deganello, A.M. Venezia, *J. Catal.*, 1999, **182**, 456
- [240] Á. Mastalir, Z. Király, F. Berger, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2004, **269**, 161
- [241] Á. Mastalir, Z. Király, F. Berger, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2004, **269**, 161
- [242] J.C.A.A. Roelofs, P.H. Berben, *Chem. Commun.*, 2004, 970
- [243] C.A. Henrick, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 1845
- [244] J.E. Douglas, B.S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2486
- [245] R.S. Mann, K.C. Khulbe, *Can. J. Chem.*, 1970, **48**, 2075
- [246] Á. Mastalir, Z. Király, F. Berger, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2004, **269**, 161
- [247] D. Duca, F. Frusteri, A. Parmaliana, G Deganello, *Appl. Catal. A, Gen.*, 1196, **146**, 269
- [248] R.K. Edvinsson, A.M. Holmgren, S. Irandoust, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 94
- [249] Á. Mastalir, Z. Király, *J. Catal.*, 2003, **220**, 372
- [250] S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude, *Appl. Catal.*, 1988, **36**, 307
- [251] J.P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Appl. Catal.*, 1983, **6**, 41

-
- [252] S. Bailey, F. King in: R.A. Sheldon, H. van Bekkum, szerk., *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 2001, 351. old.
- [253] J.G. Ulan, W.F. Maier, D.A. Smith, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 3132